

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

22 June 2000 (22.06.00)

International application No.:

PCT/JP99/06986

Applicant's or agent's file reference:

0645-PCT

International filing date:

10 December 1999 (10.12.99)

Priority date:

11 December 1998 (11.12.98)

Applicant:

HIRAI, Takaaki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

19 January 2000 (19.01.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.53.38

PCT

Received

From the INTERNATIONAL BUREAU データ入力済

JUL - 3 2000

AI Association of Patent
and Trademark Attorneys

To:

KAMEI, Hirokatsu
AI Association of Patent and
Trademark Attorneys
Jyutakukinyukoko-Sumitomoseimei
Building, 12F
5-20, Minamihommachi 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 541-0054
JAPON

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 0645-PCT			
International application No. PCT/JP99/06986	International filing date (day/month/year) 10 December 1999 (10.12.99)	Priority date (day/month/year) 11 December 1998 (11.12.98)	
Applicant SEKISUI PLASTICS CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
BR,CA,EP,IN,MX

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
22 June 2000 (22.06.00) under No. WO 00/36000

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0645 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/06986	International filing date (day/month/year) 10 December 1999 (10.12.99)	Priority date (day/month/year) 11 December 1998 (11.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 9/16, 9/228, B32B 5/18, B29C 44/00 // B29K 105:04, B29K 67:00		
Applicant SEKISUI PLASTICS CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 19 January 2000 (19.01.00)	Date of completion of this report 02 November 2000 (02.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06986

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06986

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matters of claims 1-14 appear to involve an inventive step in view of the documents cited in the ISR. Documents 1 and 2 do not describe that the crystallization peak temperature of a crystalline polyester is 130 to 180°C or that an aromatic polyester contains isophthalic acid or 1,4-cyclohexane dimethanol as a component. On the other hand, the invention of the present application with this constitution exhibits an advantageous effect that the fusion bondability of pre-expanded particles can be improved.

Document 1: JP, 8-174590, A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 9 July, 1996 (09.07.96)

Document 2: EP, 442759, A2 (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 21 August, 1991 (21.08.91), & JP, 3-239733, A, & JP, 4-64430, A

PCT

E P

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 0645 PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/06986	国際出願日 (日.月.年) 10.12.99	優先日 (日.月.年) 11.12.98
出願人(氏名又は名称) 積水化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/16, 9/228, B32B5/18, B29C44/00 //
B29K105:04, B29K67:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/00-9/42, B32B5/18-5/20,
B29C44/00-44/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-174590, A (積水化成品工業株式会社) 9. 7 月. 1996 (09. 07. 96), 特許請求の範囲, 第3欄第3 2行-第4欄第7行 (ファミリーなし)	1-14
A	EP, 442759, A2 (積水化成品工業株式会社) 21. 0 8. 1991 (21. 08. 91), 第3頁第47行-第4頁第3 0行 & JP, 3-239733, A & JP, 4-06443 0, A	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 03. 00

国際調査報告の発送日
21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
天野 宏樹

4 J 9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

受理官庁記入欄 国際出願番号
国際出願日
(受付印)
出願人又は代理人の登録番号 (希望する場合、最大12字) 0645-PCT

第 I 欄 発明の名称

結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と
それを用いた型内発泡成形体および発泡積層体

第 II 欄 出願人

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

積水化成工業株式会社 SEKISUI PLASTICS CO., LTD.

〒530-0047 日本国大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
4-4, NISHI-TENMA 2-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI,
OSAKA 530-0047, JAPAN

☐ この欄に記載した者は、
発明者でもある。

電話番号:
06-6365-3014

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍 (国名): 日本国 JAPAN

住所 (国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☒ 米国を除くすべての指定国 ☐ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

平井孝明 HIRAI TAKAAKI

〒632-0072 日本国奈良県天理市富堂町156-11
156-11, TOMIDO-CHO, TENRI-SHI, NARA 632-0072, JAPAN

この欄に記載した者は
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したとき
は、以下に記入しないこと)

国籍 (国名): 日本国 JAPAN

住所 (国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が続表に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人 ☐ 共通の代表者

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

7515 井理士 亀井 弘勝 KAMEI HIROKATSU

〒541-0054 日本国大阪府大阪市中央区南本町4丁目5番20号
住宅金融公庫・住友生命ビル12F あい特許事務所内
c/o Ai Association of Patent and Trademark Attorneys
12F, Jyutakukinyukoko-Sumitomoseimei Bldg., 5-20,
Minamihommachi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0054,
JAPAN

電話番号:

06-6245-0211

ファクシミリ番号:

06-6245-2266

加入電話番号:

☐ 通知のためのあて名: 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。

第 III 欄の続き その他の出願人又は発明者

この続表を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

藤 島 稔 FUJISHIMA MINORU

〒630-0243 日本国奈良県生駒市俵口町 4 2 3 - 2 0
423-20, TAWARAGUCHI-CHO, IKOMA-SHI, NARA 630-0243, JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する：

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である：
☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

上 野 裕 之 UENO HIROYUKI

〒630-8114 日本国奈良県奈良市芝辻町 1 - 5 - 7
1-5-7, SHIBATSUJI-CHO, NARA-SHI, NARA 630-8114, JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する：

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である：
☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

松 村 英 保 MATSUMURA HIDEYASU

〒524-0022 日本国滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3
4-1-14-203, MORIYAMA, MORIYAMA-SHI, SHIGA 524-0022, JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する：

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である：
☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

森 岡 郁 雄 MORIOKA IKUO

〒523-0041 日本国滋賀県近江八幡市中小森町 6 5 9 - 1 5
659-15, NAKAKOMORI-CHO, OMIHACHIMAN-SHI, SHIGA 523-0041, JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する：

- ☐ 出願人のみである。
- ☒ 出願人及び発明者である。
- ☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である：
☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が他の続表に記載されている。

第 III 欄の続き その他の出願人又は発明者

この続表を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

中山 新平

NAKAYAMA SHINPEI

〒619-0222 日本国京都府相楽郡木津町相楽川の尻 27-7
27-7, KAWANOSHIRI, SAGANAKA, KIZU-CHO, SORAKU-GUN, KYOTO
619-0222, JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）：

日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
（ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと）

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の続表に記載されている。

第V欄 国の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う (該当する□にレ印を付すこと; 少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

広域半学管

- ☐ **AP** ARIPO半学管: GH ガーナ Ghana, GM ガンビア Gambia, KE ケニア Kenya, LS レント Lesotho, MW マラウイ Malawi, SD スーダン Sudan, SZ スワジランド Swaziland, UG ウガンダ Uganda, ZW ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EA** ユーラシア半学管: AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギス Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakhstan, MD モルドヴァ Republic of Moldova, RU ロシア Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☒ **EP** ヨーロッパ半学管: AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, CY キプロス Cyprus, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **OA** OAPI半学管: BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベナン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI コートジボアール Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, GW ギニア・ビサウ Guinea-Bissau, ML マリ Mali, MR モーリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャード Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的財産権機構のメンバー国と特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

国内半学管 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AL アルバニア Albania | <input type="checkbox"/> LR リベリア Liberia |
| <input type="checkbox"/> AM アルメニア Armenia | <input type="checkbox"/> LS レント Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AT オーストリア Austria | <input type="checkbox"/> LT リトアニア Lithuania |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU オーストラリア Australia | <input type="checkbox"/> LU ルクセンブルグ Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AZ アゼルバイジャン Azerbaijan | <input type="checkbox"/> LV ラトヴィア Latvia |
| <input type="checkbox"/> BA ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MD モルドヴァ Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BB バルバドス Barbados | <input type="checkbox"/> MG マダガスカル Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BG ブルガリア Bulgaria | <input type="checkbox"/> MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR ブラジル Brazil | <input type="checkbox"/> MN モンゴル Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BY ベラルーシ Belarus | <input type="checkbox"/> MW マラウイ Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA カナダ Canada | <input checked="" type="checkbox"/> MX メキシコ Mexico |
| <input type="checkbox"/> CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NO ノルウェー Norway |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN 中国 China | <input type="checkbox"/> NZ ニュー・ジーランド New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CU キューバ Cuba | <input type="checkbox"/> PL ポーランド Poland |
| <input type="checkbox"/> CZ チェッコ Czech Republic | <input type="checkbox"/> PT ポルトガル Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE ドイツ Germany | <input type="checkbox"/> RO ルーマニア Romania |
| <input type="checkbox"/> DK デンマーク Denmark | <input type="checkbox"/> RU ロシア Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> EE エストニア Estonia | <input type="checkbox"/> SD スーダン Sudan |
| <input type="checkbox"/> ES スペイン Spain | <input type="checkbox"/> SE スウェーデン Sweden |
| <input type="checkbox"/> FI フィンランド Finland | <input type="checkbox"/> SG シンガポール Singapore |
| <input type="checkbox"/> GB 英国 United Kingdom | <input type="checkbox"/> SI スロヴェニア Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GD グレナダ Grenada | <input type="checkbox"/> SK スロヴァキア Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GE グルジア Georgia | <input type="checkbox"/> SL シェラ・レオネ Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GH ガーナ Ghana | <input type="checkbox"/> TJ タジキスタン Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GM ガンビア Gambia | <input type="checkbox"/> TM トルクメニスタン Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> HR クロアチア Croatia | <input type="checkbox"/> TR トルコ Turkey |
| <input type="checkbox"/> HU ハンガリー Hungary | <input type="checkbox"/> TT トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> ID インドネシア Indonesia | <input type="checkbox"/> UA ウクライナ Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL イスラエル Israel | <input type="checkbox"/> UG ウガンダ Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN インド India | <input checked="" type="checkbox"/> US 米国 United States of America |
| <input type="checkbox"/> IS アイスランド Iceland | <input type="checkbox"/> UZ ウズベキスタン Uzbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP 日本 Japan | <input type="checkbox"/> VN ヴィエトナム Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KE ケニア Kenya | <input type="checkbox"/> YU ユーゴスラヴィア Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KG キルギス Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> ZW ジンバブエ Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP 北朝鮮 Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR 韓国 Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ カザフスタン Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC セント・ルシア Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK スリ・ランカ Sri Lanka | |

下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定 (国内特許のために) するためのものである

指定の確証の宣言: 出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、この宣言から除く旨の表示を追記欄にした国は、指定から除かれる。出願人は、これらの追加される指定が確証を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確証がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確証は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確証手数料の納付からなる。この確証は、優先日から15月以内に受理官庁へ提出しなければならない。)

1. 全ての情報を該当する欄の中に記載できないとき。

この場合は、「第何欄……の続き」(欄番号を表示する)と表示し、記載できない欄の指示と同じ方法で情報を記載する。特に、

(i) 出願人又は発明者として3人以上いる場合で、「続表」を使用できないとき。

この場合は、「第何欄の続き」と表示し、第何欄で求められている同じ情報を、それぞれの者について記載する。

(ii) 第II欄又は第III欄の枠の中で、「追記欄に記載した指定国」にレ印を付しているとき。

この場合は、「第II欄の続き」、「第III欄の続き」又は「第II欄及び第III欄の続き」と記載し、該当する出願人の氏名(名称)を表示し、それぞれの氏名(名称)の次にその者が出願人となる指定国(広域特許の場合は、ARIPO特許・ユーラシア特許・ヨーロッパ特許・OAPI特許)を記載する。

(iii) 第II欄又は第III欄の枠の中で、発明者又は発明者及び出願人である者が、すべての指定国のための又は米国のための発明者ではないとき。

この場合は、「第II欄の続き」、「第III欄の続き」又は「第II欄及び第III欄の続き」と記載し、該当する発明者の氏名を表示し、その者が発明者である指定国(広域特許の場合は、ARIPO特許・ユーラシア特許・ヨーロッパ特許・OAPI特許)を記載する。

(iv) 第IV欄に示す代理人以外に代理人がいるとき。

この場合は、「第IV欄の続き」と表示し、第IV欄で求められている同じ情報を、それぞれの代理人について記載する。

(v) 第V欄において指定国又はOAPI特許が、「追加特許」又は「追加証」を伴うとき、又は、米国が「継続」又は「一部継続」を伴うとき。

この場合は、「第V欄の続き」及び該当するそれぞれの指定国又はOAPI特許を表示し、それぞれの指定国又はOAPI特許の後に、原特許又は原出願の番号及び特許付与日又は原出願日を記載する。

(vi) 第VI欄において優先権を主張する先の出願が4件以上あるとき。

この場合は、「第VI欄の続き」と表示し、第VI欄で求められている同じ情報を、それぞれの先の出願について記載する。

(vii) 第VI欄において先の出願がARIPOの特許出願であるとき。

この場合は、「第VI欄の続き」と表示し、その先の出願に対応する項目の番号を特定して、更に、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約加盟国の少なくとも1ヶ国を表示する。

2. 出願人が、第V欄における承認の指定の宣言に関し、その宣言からいずれかの国を除くことを希望するとき。


この場合は、「承認の指定の宣言から、以下の指定国を除く」と記載し、除かれる国名又は2文字の国コードを表示する。

3. 出願人が、指定官庁について不利にならない開示又は新規性の喪失についての例外に関する国内法の適用を請求するとき。

この場合は、「不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する陳述」と表示し、以下にその内容を記述する。

「第VI欄の続き」

先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(4) 01. 07. 99	平成11年特許願 第187823号	日本国 JAPAN		
(5) 15. 07. 99	平成11年特許願 第201910号	日本国 JAPAN		
(6) 09. 09. 99	平成11年特許願 第255887号	日本国 JAPAN		

第VI欄 優先権主張 <input checked="" type="checkbox"/> 他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている				
先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1) 11. 12. 98	平成10年特許願 第353327号	日本国 JAPAN		
(2) 11. 12. 98	平成10年特許願 第353328号	日本国 JAPAN		
(3) 10. 03. 99	平成11年特許願 第063597号	日本国 JAPAN		
<input checked="" type="checkbox"/> 上記()の番号の先の出願（ただし、本国際出願が提出される受理官庁に対して提出されたものに限る）のうち、次の()の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。 (1), (2), (3), (4), (5), (6)				
*先の出願が、ARIPOの特許出願である場合には、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国の少なくとも1ヶ国を追記欄に表示しなければならない（規則4.10(b)(ii)）。追記欄を参照。				
第VII欄 国際調査機関				
国際調査機関（ISA）の選択 ISA / J P		先の調査結果の利用請求：当該調査の照会（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合） 出願日（日、月、年） 出願番号 国名（又は広域官庁）		
第VIII欄 照合欄：出願の言語				
この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。 願書 6 枚 明細書（配列表を除く） 70 枚 請求の範囲 2 枚 要約書 1 枚 図面 枚 明細書の配列表 枚 合 計 79 枚		この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。 1. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙 5. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第VI欄の()の番号を記載する） 2. <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面 6. <input type="checkbox"/> 国際出願の翻訳文（翻訳に使用した言語名を記載する） 3. <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面 7. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面 4. <input type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状 8. <input type="checkbox"/> スクレオチド又はアミノ酸配列表（フレキシブルディスク） 9. <input type="checkbox"/> その他（書類名を詳細に記載する） 要約書とともに提示する図面： 本国際出願の使用言語名： 日本語		
第IX欄 提出者の記名押印				
各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。 亀 井 弘 勝 				

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日		2. 図面 <input type="checkbox"/> 受理された <input type="checkbox"/> 不足図面がある
3. 国際出願として提出された書類を補充する書類又は図面であって その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）		
4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補充の期間内の受理の日		
5. 出願人により特定された 国際調査機関 ISA / J P	6. <input type="checkbox"/> 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に 調査用写しを送付していない	

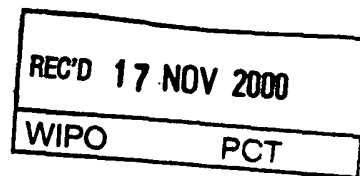
8T

特 許 協 力 条 約

PCT


国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕



出願人又は代理人 の書類記号 0645 PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/06986	国際出願日 (日.月.年) 10. 12. 99	優先日 (日.月.年) 11. 12. 98
国際特許分類 (IPC) Int Cl ⁷ C08J9/16, 9/228, B32B5/18, B29C44/00 // B29K105:04, B29K67:00		
出願人 (氏名又は名称) 積水化成工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 19. 01. 00	国際予備審査報告を作成した日 02. 11. 00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小野寺 務 	4 J 9738 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-14

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-14

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-14

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-14に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。文献1、2には結晶性ポリエステルの結晶化ピーク温度が130～180℃であること、又は、芳香族ポリエステルがイソフタル酸単位若しくは1,4-シクロヘキサジメタノール単位を含有するものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより予備発泡粒子の融着性が改善されるという有利な効果を発揮する。

文献1: JP, 8-174590, A (積水化成品工業株式会社) 9. 7月. 1996 (09. 07. 96)

文献2: EP, 442759, A2 (積水化成品工業株式会社) 21. 8月. 1991 (21. 08. 91) & JP, 3-239733, A & JP, 4-064430, A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/16, 9/228, B32B5/18, B29C44/00 //
B29K105:04, B29K67:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00-9/42, B32B5/18-5/20,
B29C44/00-44/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-174590, A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Column 3, line 32 to Column 4, line 7 (Family: none)	1-14
A	EP, 442759, A2 (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 21 August, 1991 (21.08.91), page 3, line 47 to page 4, line 30 & JP, 3-239733, A & JP, 4-064430, A	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2000 (10.03.00)

Date of mailing of the international search report
21 March, 2000 (21.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/16, 9/228, B32B5/18, B29C44/00 //
B29K105:04, B29K67:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/00-9/42, B32B5/18-5/20,
B29C44/00-44/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-174590, A (積水化成品工業株式会社) 9. 7 月. 1996 (09. 07. 96), 特許請求の範囲, 第3欄第3 2行-第4欄第7行 (ファミリーなし)	1-14
A	EP, 442759, A2 (積水化成品工業株式会社) 21. 0 8. 1991 (21. 08. 91), 第3頁第47行-第4頁第3 0行 & J P, 3-239733, A & J P, 4-06443 0, A	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08J 9/16, 9/228, B32B 5/18, B29C 44/00 // B29K 105:04, 67:00		A1	(11) 国際公開番号 WO00/36000
			(43) 国際公開日 2000年6月22日(22.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06986		上野裕之(UENO, Hiroyuki)[JP/JP] 〒630-8114 奈良県奈良市芝辻町1-5-7 Nara, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年12月10日(10.12.99)		松村英保(MATSUMURA, Hideyasu)[JP/JP] 〒524-0022 滋賀県守山市守山4-1-14-203 Shiga, (JP)	
(30) 優先権データ		森岡郁雄(MORIOKA, Ikuo)[JP/JP] 〒523-0041 滋賀県近江八幡市中小森町659-15 Shiga, (JP)	
特願平10/353327	1998年12月11日(11.12.98)	JP	中山新平(NAKAYAMA, Shinpei)[JP/JP] 〒619-0222 京都府相楽郡木津町相楽川の尻27-7 Kyoto, (JP)
特願平10/353328	1998年12月11日(11.12.98)	JP	(74) 代理人
特願平11/63597	1999年3月10日(10.03.99)	JP	弁理士 亀井弘勝(KAMEI, Hirokatsu)
特願平11/187823	1999年7月1日(01.07.99)	JP	〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5番20号
特願平11/201910	1999年7月15日(15.07.99)	JP	住宅金融公庫・住友生命ビル12F あい特許事務所内 Osaka, (JP)
特願平11/255887	1999年9月9日(09.09.99)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 積水化成工業株式会社 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.)(JP/JP) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 平井孝明(HIRAI, Takaaki)(JP/JP) 〒632-0072 奈良県天理市富堂町156-11 Nara, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
藤島 稔(FUJISHIMA, Minoru)(JP/JP) 〒630-0243 奈良県生駒市俵口町423-20 Nara, (JP)			
(54)Title: <u>PRE-EXPANDED PARTICLES OF CRYSTALLINE AROMATIC POLYESTER-BASED RESIN, AND IN-MOLD EXPANDED PRODUCT AND EXPANDED LAMINATE USING THE SAME</u>			
(54)発明の名称 結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とそれを用いた型内発泡成形体および発泡積層体			
(57) Abstract Pre-expanded particles of crystalline aromatic polyester-based resin which is excellent in expansion fusion bonding during expansion molding, and an in-mold expanded product being improved particularly in fusion bonding ratio and mechanical strength and an expanded laminate using the pre-expanded particles. The pre-expanded particles have a bulk density of 0.01 to 1.0 g/cm ³ and a peak temperature of crystallization of 130 to 180°C, and can be suitably used in in-mold expansion molding. The in-mold expanded product is formed by the in-mold expansion molding of the above pre-expanded particles, and the expanded laminate is prepared by laminating a film or sheet of an aromatic polyester-based resin directly on the above in-mold expanded product and forming them in one piece.			

型内発泡成形時の発泡融着性に優れた結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と、それを用いた、特に融着率や機械的強度を向上させた型内発泡成形体、発泡積層体に関するものである。予備発泡粒子は、型内発泡成形体に使用できる、嵩密度が $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ で、かつその結晶化ピーク温度が $130 \sim 180^\circ\text{C}$ のものである。また型内発泡成形体は、上記予備発泡粒子を型内発泡成形して形成され、発泡積層体は、上記型内発泡成形体に芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを直接に積層、一体化して形成される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストラリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TI	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とそれを用いた型内発泡成形体および発泡積層体

5 技術分野

本発明は、型内発泡成形時の発泡融着性に優れた結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と、それを用いた、特に融着率や機械的強度を向上させた型内発泡成形体、発泡積層体に関するものである。

10

背景技術

芳香族ポリエステル系樹脂は剛性が大きく、形状安定性がよく、耐熱性や耐薬品性などにも優れるという、ポリスチレンやポリオレフィンには見られない優れた性質を有している。

15

そこで芳香族ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、しかも耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などに優れた型内発泡成形体を製造することが企図されている。

20

従来、使用されてきた芳香族ポリエステル樹脂（汎用PET）は、主にジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールとを重縮合反応させて合成される。

25

この汎用PETの発泡成形体を製造する方法の1つとして、ポリスチレンやポリオレフィンの場合と同様に、まず粒子状の樹脂に発泡剤を含浸させ発泡性樹脂粒子を製造し（含浸工程）、次いで加熱して予備発泡して予備発泡粒子を製造し（予備発泡工程）、この予備発泡粒子を多数、キャビティ内に充てんし、加熱して予備発泡粒子を発泡させるとともに粒子同士を融着させて型内発泡成形体を製造する（型内発泡成形工程）方法が考えられる。

しかし汎用PETを含む芳香族ポリエステル系樹脂は一般にガス

バリエーションが高く、発泡剤を含浸するのに多大な時間を要するために、上記の方法では時間、コストおよび手間がかかるという問題がある。

上記汎用PETからなる予備発泡粒子は、その結晶化ピーク温度が130℃未満と低く、結晶化速度が速いために、発泡剤含浸時、および次工程である予備発泡時に加熱されると、その結晶化が進みやすく、結晶化度が過度に高くなってしまう。

そして、特にその結晶化度が25%を超えるような予備発泡粒子は、キャビティ内で型内発泡成形しても粒子同士が全く融着しないために、型内発泡成形体を得られないという問題を生じる。

特開昭51-50365号公報には、汎用PETを湿式紡糸もしくは乾式紡糸した未延伸繊維に、当該汎用PETに対して非溶媒または難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性繊維について記載されており、この潜在発泡性繊維を可塑化温度以上に加熱することによって発泡体を得られたことが報告されている。

また、上記の公報には、汎用PETを使用するにもかかわらず、低沸点液体を含浸させるための時間は長いほど好ましい旨の記載があり、実際には90～150℃の範囲内の加熱下にて4～5時間以上含浸させたことから、その結晶化度が25%を超えることは容易に推測できる。加えてこの方法では、時間、コストおよび手間がかかることが明らかである。

さらに上記の公報には、型内発泡成形体を成形することについて記載されていないし、その成形に使用できる予備発泡粒子についても何ら記載されていない。

これは、前述したような長時間の加熱によって汎用PETの結晶化度が過度に高くなるので、この方法によって、もし予備発泡粒子を製造したとしても、型内発泡成形時に、上記粒子同士の融着がほ

ほとんど期待できず、型内発泡成形体が得られないからである。

それゆえ上記の方法では、良好な型内発泡成形体が得られないという問題がある。

5 発明者のうち平井らは先に、汎用PETを、押出機での高圧溶融下で発泡剤と混合して大気圧中に押し出して発泡し、次いでこの発泡体を切断して製造した、結晶化度が25%以下に抑えられた発泡粒子を予備発泡粒子として用い、これをキャビティ内に充てんして型内発泡成形する方法を提案した(特開平8-174590号公報)。

10 この方法によれば、予備発泡粒子の結晶化度を25%以下に抑えることができ、したがってこの予備発泡粒子は型内発泡成形することが可能となり、軽量で耐熱性に優れた型内発泡成形体を得ることが可能となる。

しかし、上記の型内発泡成形する方法においても、汎用PETを使用しているので、樹脂の結晶化速度は非常に速い。

15 したがって、ある程度まで融着性を向上することはできるので(融着率で30%程度まで)型内発泡成形体を製造することは可能となるものの、融着率を40%以上にまで向上させた機械的強度などに優れた型内発泡成形体を製造することはできなかった。

20 この理由は、汎用PETを使用しているので、下記の(1)(2)の二つの工程での加熱により結晶化が促進されるためである。特に(2)の工程での結晶化促進が粒子同士の融着に大きく影響することがその後の研究によって明らかになった。

(1) 予備発泡粒子を製造するために押出发泡して押出发泡体を製造する工程。(この発泡体が切断されて予備発泡粒子となる)。

25 (2) 予備発泡粒子をキャビティ内に充てんして型内発泡成形する工程。型内発泡成形時の加熱により、発泡と同時に結晶化が速く進むため、粒子同士の融着を阻害するように作用する。

芳香族ポリエステル系樹脂の型内発泡成形体は、上記の問題が解

決すれば、前述した優れた特性を活かして、従来の、ポリスチレンやポリオレフィンの型内発泡成形体よりも高機能な素材として、例えば建築資材、土木資材、工業用部材、自動車用部品などの各種分野への応用が期待される。

- 5 本発明の主たる目的は、型内発泡成形時に粒子間の融着性を向上させるとともに、機械的強度などに優れた良好な型内発泡成形体を、容易にかつ効率的に製造することができる新規な、結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を提供することにある。

- 10 また本発明の他の目的は、上記の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を使用して、粒子間の融着性や機械的強度に優れ、なおかつ外観も良好な型内発泡成形体を提供することにある。

また本発明のさらに他の目的は、上記の型内発泡成形体と、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとが積層された、新規な発泡積層体を提供することにある。

15

発明の開示

- 本発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、型内発泡成形体に使用できる、嵩密度が $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ で、かつその結晶化ピーク温度が $130 \sim 180^\circ\text{C}$ である結晶性芳香族
- 20 ポリエステル系樹脂予備発泡粒子であることを特徴とする。

- また本発明の型内発泡成形体は、型内発泡成形用の雄型と雌型とを閉鎖して形成された、型内発泡成形体の形状に対応した形状を有するキャビティ内に、本願発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を充てんした後、加熱することによって、上記結晶性
- 25 芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を発泡させるとともに、粒子同士を融着させて製造した、すなわち型内発泡成形したことを特徴とする。

さらに本発明の発泡積層体は、上記本発明の型内発泡成形体と、

芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとが積層、一体化されたことを特徴とする。

- 本発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、従来の汎用PETに比べて結晶化の速度を抑制した特殊な、変成された
- 5 芳香族ポリエステル系樹脂にて形成された予備発泡粒子であって、上記汎用PET製の予備発泡粒子よりも結晶化ピーク温度が130～180℃と高く、結晶化速度が遅いために、当該予備発泡粒子の製造工程や、その後の型内発泡成形工程などでの加熱によって結晶化度が急速に高くなることが抑制されるので、型内発泡成形時に、
- 10 粒子同士の融着性を著しく改善することができる。

したがって本発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子によれば、型内発泡成形時に粒子同士の融着性を改善できるので、高い融着率を持った、機械的強度などをさらに向上させた型内発泡成形体を、容易に製造することが可能となる。

- 15 またそれゆえに本発明の型内発泡成形体は、粒子間の融着性や機械的強度に優れるとともに、粒子間に隙間のない、外観も良好なものとなる。

- さらに本発明の発泡積層体は、上記の型内発泡成形体と、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとを積層、一体化した
- 20 ものゆえ、その表面が平滑で印刷性などがよく、美麗で外観に優れたものにできる。

- 本発明の発泡積層体として、上記の型内発泡成形体と芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとが、クレーム14記載の工程によって熱接着されたものは、もっとも好ましい態様の1つで
- 25 ある。

この理由として、接着剤を必要としない点、加えてリサイクル性に優れる点が挙げられる。

また、接着剤としてポリエステルの接着剤を使用した発泡積層

体もリサイクル可能であり、これも好ましい態様の一つである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を説明する。

5 〈予備発泡粒子〉

本発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、その結晶化ピーク温度が130～180℃である必要がある。結晶化ピーク温度は、加熱により結晶化が最大となる温度を示すことから、結晶化ピーク温度が高いほど、結晶化速度が遅いといえる。従来使用
10 されていた汎用PETからなる予備発泡粒子は、先にも述べたとおり結晶化ピーク温度が130℃より低く、結晶化速度が非常に速い。これに対し結晶化ピーク温度が130℃以上である本発明の予備発泡粒子は、汎用PETの予備発泡粒子に比べて結晶化の速度が遅いために、その結晶化度を、これまでよりもさらに低い範囲に制
15 限することが可能である上、型内発泡成形工程における結晶化の進行を適度に抑制することが可能となる。それゆえ、型内発泡成形時の粒子同士の融着性を改善して、外観や強度に優れた型内発泡成形体を製造することができる。

一方、結晶化ピーク温度が180℃を超える予備発泡粒子は、結
20 晶化速度が遅すぎて、ほとんど結晶化しなくなるので、型内発泡成形体に耐熱性を付与することができない。加えて、型内発泡成形の条件幅が狭くなって成形が容易でなくなったり、あるいは型内発泡成形時にほとんど結晶化しないので、結果として成形体が収縮したり、外観の不良を発生したりしやすくなる。また良好な外観の発泡
25 積層体が得られないといった問題も生じる。

なお、上記の事実を併せ考慮して良好な型内発泡成形体、ならびに発泡積層体を製造することを考えると、結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子の結晶化ピーク温度は、特に132～17

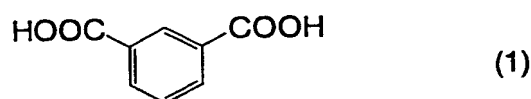
0℃程度であるのが好ましく、135～160℃程度であるのがさらに好ましい範囲である。

上記結晶化ピーク温度は、示差走査熱量計（DSC：Differential Scanning Calorimetry）を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した。

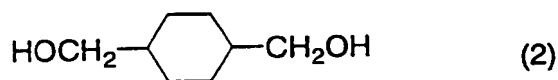
具体的には、まず測定試料としての所定量の予備発泡粒子をDSCの測定容器にセットし、10℃/分の昇温速度で280℃まで昇温し、そのままの温度（280℃）で10分間保持した後、室温（23℃）まで放冷し、そのあと再び10℃/分の昇温速度で昇温しながら、上記結晶化ピーク温度を測定する。

予備発泡粒子の結晶化ピーク温度を上記の範囲内とするためには、当該予備発泡粒子を形成する芳香族ポリエステル系樹脂を構成するジカルボン酸成分、およびジオール成分の組成を変更して樹脂の分子構造をモディファイすればよい。

具体的には例えば、ジカルボン酸として式(1)：



で表されるイソフタル酸を使用するか、あるいはジオールとして式(2)：



で表される1,4-シクロヘキサジメタノールを使用するか、またはこの両者を併用するとともに、上記イソフタル酸から誘導されるユニット（以下、IPAユニットと称する。）および／または1,4-シクロヘキサジメタノールから誘導されるユニット（以下、

C H D Mユニットと称する。)の、芳香族ポリエステル系樹脂中での含有割合（いずれか一方を単独で使用する場合はその単独での含有割合、両者を併用する場合はその合計の含有割合）を0.5～10重量%の範囲に調整する。

5 I P Aユニットおよび／またはC H D Mユニットの含有割合が0.5重量%未満では、結晶化の抑制効果がない。また逆に両ユニットの含有割合が10重量%を超えた場合には、結晶化速度が極端に遅くなる。よって、このいずれの場合にも、前記のように外観、強度、耐熱性に優れた型内発泡成形体、発泡積層体を製造できない。

10 なおI P Aユニットおよび／またはC H D Mユニットの含有割合は、より良好な型内発泡成形体、ならびに発泡積層体を製造するためには、上記の範囲内でも特に0.6～9.0重量%程度であるのが好ましく、0.7～8.0重量%程度であるのがさらに好ましい。

15 イソフタル酸、および1,4-シクロヘキサンジメタノールとともに芳香族ポリエステル系樹脂を構成する他の成分のうちジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸やフタル酸などが挙げられる。

またジオール成分としては、例えばエチレングリコール、 α -ブチレングリコール（1,2-ブタンジオール）、 β -ブチレングリコール（1,3-ブタンジオール）、テトラメチレングリコール（1,4-ブタンジオール）、2,3-ブチレングリコール（2,3-ブタンジオール）、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。

25 また、芳香族ポリエステル系樹脂の原料には、上記の各成分に加えて、例えば酸成分として、トリメリット酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸などのテトラカルボン酸などの、三価以上の多価カルボン酸やその無水物、あるいはアルコール成分として、グリセリンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどの、三価以上の多価アルコールなどを、前述した、芳香族ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲外とな

らない範囲で少量、含有させてもよい。

本発明で使用する上記の芳香族ポリエステル系樹脂は、上記の各成分を所定の割合、つまりイソフタル酸および／または1,4-シクロヘキサジメタノールを、重縮合後の樹脂中でのIPAユニットおよび／またはCHDMユニットの含有割合が、総量で0.5～10重量%の範囲となるように配合した原料を、従来同様に重縮合反応させることによって製造される。

また上記芳香族ポリエステル系樹脂は、

(1) 結晶化ピーク温度130℃未満の結晶性の芳香族ポリエステル系樹脂（例えばIPAユニットおよび／またはCHDMユニットの含有割合が0.5重量%未満である樹脂）と、

(2) 結晶化ピーク温度130℃以上の結晶性の芳香族ポリエステル系樹脂、および非晶性の芳香族ポリエステル系樹脂から選ばれた少なくとも1種（例えばIPAユニットおよび／またはCHDMユニットの含有割合が0.5重量%以上である樹脂）とを、

その全樹脂中におけるIPAユニットおよび／またはCHDMユニットの含有割合が、総量で0.5～10重量%の範囲内となるように配合し、例えば押出機などを用いて、加熱下で熔融、混練することによっても製造できる。

この方法によれば、予備発泡粒子の製造段階で、IPAユニットおよび／またはCHDMユニットの含有割合の異なる2種以上の芳香族ポリエステル系樹脂の配合割合を変更することによって、予備発泡粒子の上記両ユニットの含有割合、ひいては予備発泡粒子の結晶化ピーク温度を調整できる。このため予備発泡粒子の結晶化ピーク温度を調整する作業をより簡易に行え、仕様の変更などに柔軟に対応できるようになるという利点がある。

また、例えば配合する芳香族ポリエステル系樹脂の1種として、ペットボトルなどからのリサイクル原料を使用することもできる。

これは、資源を有効に再利用できるという利点となる。

なお上記の方法においては、2種以上の芳香族ポリエステル系樹脂間でのエステル交換反応により各樹脂がアロイ化して均一な芳香族ポリエステル系樹脂となるように、加熱下で十分に溶融、混練するの
5 るのが好ましい。

また、押出機などを用いて高圧溶融下、芳香族ポリエステル系樹脂に、発泡剤を混合させた後、押出発泡した発泡体を切断して予備発泡粒子を製造するに際して、上述した2種以上の樹脂を溶融、混練して均一な芳香族ポリエステル系樹脂を作製する操作を、上記の
10 押出機中で行うことは、効率的であり好ましい。

ただし、上記の操作をあらかじめ別の装置を用いて2種以上の樹脂を溶融、混練しておいてもよい。

ちなみに特表平6-505452号公報には、20%未満のイソフタル酸を含む芳香族ポリエステル系樹脂を単に押出発泡した発泡
15 体が記載されている。また特表平5-507761号公報、特表平5-507762号公報にはそれぞれ、25%までのIPAユニットを含む低分子量の芳香族ポリエステル系樹脂を改質用添加剤と溶融、混練し、ペレット化した後、改質して、ブロー成形などに使用する高分子量ポリエステル系樹脂を製造することが記載されている。
20 さらに特開平4-278346号公報には、ジカルボン酸成分中に1~80モル%のイソフタル酸を含む芳香族ポリエステル系樹脂の層と、ジオール成分中に1~80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含む芳香族ポリエステル系樹脂の層とを溶融押出して積層した非発泡積層フィルムについて記載されている。

25 しかしこれらの公報のいずれにも、芳香族ポリエステル系樹脂の型内発泡成形体を製造するための予備発泡粒子に関しても何ら言及されていない。さらに上記予備発泡粒子の良好な発泡融着性を確保するために、上記両成分の含有割合を0.5~10重量%に特定す

ることについても何ら言及されていない。

本発明では、特に上記成分の含有割合を10重量%以下と特定しているため、耐熱性、外観などに優れた型内発泡成形体とすることができる点も特徴の一つである。

- 5 本発明で使用する芳香族ポリエステル系樹脂は、予備発泡粒子を製造する際の溶融、混練性や、製造された予備発泡粒子を用いて型内発泡成形体を成形する際の成形性などを考慮すると、その固有粘度（測定温度：35℃、溶媒：オルソクロロフェノール）が0.6～1.5程度であるのが好ましい。

- 10 また本発明では、芳香族ポリエステル系樹脂に、つぎのような添加剤を添加することができる。

添加剤としては、発泡剤の他に、例えば溶融張力改質剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、気泡調整剤、酸化防止剤などが挙げられる。

- 15 発泡剤としては、化学発泡剤、物理発泡剤のいずれも使用することができる。

このうち芳香族ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する化学発泡剤としては、例えばアゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどが挙げられる。

- 20 また物理発泡剤としては、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、シクロペンタン、イソペンタン、ヘキサンのような飽和炭化水素や、塩化メチル、フレオン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテルのようなエーテル化合物などが挙げられる。

- 25 さらに二酸化炭素、窒素などの不活性ガスを発泡剤として使用することもできる。

中でも飽和炭化水素、二酸化炭素および窒素が、発泡剤として特に好ましい。

気泡調整剤としては、ポリ四フッ化エチレン樹脂が好適である。
かかるポリ四フッ化エチレン樹脂は、少量の添加において優れた気
泡微細化効果を発揮し、芳香族ポリエステル系樹脂の結晶化はほと
んど促進しない特性を有するため、気泡が微細で外観に優れた型内
5 発泡成形体を製造できるという効果を奏する。

上記ポリ四フッ化エチレン樹脂は、ポリエチレンの水素原子をす
べてフッ素で置換した熱可塑性樹脂である。

かかるポリ四フッ化エチレン樹脂の中でもルブリカント用として
市販されているポリ四フッ化エチレン樹脂が、芳香族ポリエステル
10 系樹脂の押出发泡における気泡調整剤として効果的である。

その理由は、成形用のポリ四フッ化エチレン樹脂とは異なった下
記の特性を持っているからである。

その特性の1つは熔融粘度である。すなわち、内径が2.1mm
で長さが8.0mmの孔から、340℃の温度に加熱したポリ四フ
15 ッ化エチレン樹脂をゲージ圧2.0MPa下の圧力で10分間押し
出す、いわゆるメルトインデックス試験を行っても、成形用ポリ四
フッ化エチレン樹脂は孔から全く流出せず、メルトインデックスは
0である。これに対し、ルブリカント用ポリ四フッ化エチレン樹脂
は、上記の条件下に押し出すと、孔から流出して1.0g以上の流
20 出量を示す。すなわちメルトインデックスが1.0以上となる特性
を有するものが最も好ましい。

ポリ四フッ化エチレン樹脂の添加量は、芳香族ポリエステル系樹
脂100重量部に対して0.005～0.1重量部程度であるのが
好ましい。この範囲内において、先に述べたようにポリ四フッ化エ
25 チレン樹脂は、芳香族ポリエステル系樹脂の気泡調整剤として有効
に働き、芳香族ポリエステル系樹脂の結晶化にほとんど影響を与え
ないという特性を顕著に奏する。

しかもポリ四フッ化エチレン樹脂は、上記添加量の範囲で芳香族

ポリエステル系樹脂に加えた場合には、押出発泡体製造のための押出発泡時に、芳香族ポリエステル系樹脂の熔融張力を向上させる効果を発揮し、押出発泡成形の安定性を向上させるだけでなく、気泡が微細化される際に、気泡膜が薄くなり過ぎることによる気泡破れを防止して、微細でかつ良好な気泡を形成することができる最も好ましい態様の1つとなる。

ポリ四フッ化エチレン樹脂は、芳香族ポリエステル系樹脂100重量部に対して0.007～0.08重量部、特に0.009～0.06重量部、添加することがより好ましい。

10 ポリ四フッ化エチレン樹脂を添加する方法として、芳香族ポリエステル系樹脂と単にドライブレンドしたものを押出発泡用原料とすることができる。

さらにその分散性を向上させるために、芳香族ポリエステル系樹脂を使用したマスターバッチの状態でも使用することも好ましい態様である。

15 マスターバッチは、予備発泡粒子の主体である芳香族ポリエステル系樹脂と同じ樹脂、及び/またはこれと相溶性を有する他の芳香族ポリエステル系樹脂と、ポリ四フッ化エチレン樹脂とを、押出機などを用いて熔融、混練した後、ペレタイザーなどを用いてペレット化して製造できる。

また本発明において芳香族ポリエステル系樹脂には、その結晶性や結晶化の速度に大きな影響を及ぼさない範囲で、例えばポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系エラストマー樹脂などの熱可塑性エラストマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、アイオノマー樹脂などを添加してもよい。

25 予備発泡粒子は、芳香族ポリエステル系樹脂を発泡させた後、この押出発泡体を粒子状に切断して製造する。

上記方法によれば、芳香族ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸さ

せる工程を省略して時間、コストおよび手間を省くとともに、予備発泡粒子の結晶化度をより低くして、型内発泡成形時の粒子同士の融着性を改善することができる。本発明では、特殊な芳香族ポリエステル系樹脂を高圧熔融下、発泡剤と混合した後、押出發泡した発
5 泡体を切断して予備発泡粒子を製造するのである。

上記のための押出機は特に限定されず、通常この種の押出發泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などがあり、さらにはこれらを連結したタンデム型押出機であっても良い。要するに十分な熔融、混練能力を有する押出機が好ましいのである。

10 押出機のダイとしてはいろいろなものを使用することができる。例えば円環状のダイ、フラットダイ、ノズルダイ、さらには複数のノズルが配置されたマルチノズルダイなどが挙げられる。これらのダイを使用して、シート状、板状、ストランド状などの、種々の形状の押出發泡体を作ることができる。

15 押出發泡体を所定の形状とするためには、つぎのような方法を採用できる。

例えば円環状のダイから円筒状の発泡体を押し出し、冷却されたもしくは温度調整されたマンドレル上を進行させて冷却後、切断展開してシート状発泡体を製造する。

20 他の方法として、ノズルダイやマルチノズルダイからストランド状に押し出した発泡体を製造する。このストランド状発泡体を空冷や水冷のほか、温度調整された冷却装置等を使用して冷却することが好ましい。

いずれの方法においても発泡体を押し出した後、できる限り速やかに冷却して、不用意に結晶化が進行するのを避けるべきである。
25

このようにして製造したシート状押出發泡体を切断した粒子は角状あるいはチップ状を呈する。またストランド状の押出發泡体を切断したものは、略円柱状の予備発泡粒子となる。

上記発泡体の冷却と切断は、適宜のタイミングで行うことができる。

例えば、ダイより押し出された発泡体を、発泡中ないし発泡完了後の任意の時点で水冷した後、ペレタイザーなどを用いて所定の形状、大きさに切断する。

またダイから押し出された、発泡完了直前もしくは発泡完了直後でかつ冷却前の発泡体をすぐさま切断した後、冷却することも可能である。

シート状に押し出された発泡体は、一旦巻き取り機などによってロール状に巻き取った後、粉碎機や切断機にて切断してもよい。

かくして製造される予備発泡粒子の大きさは、平均粒径で表しておよそ0.5～5mm程度が好ましい。

予備発泡粒子の形状は、前記した略円柱状、角状、チップ状の中でも特に略円柱状が好ましい。この理由は、型内発泡成形するに際して、後述する雄型と雌型とを閉鎖して形成したキャビティ内に、より均一に予備発泡粒子を充てんできるからである。また、予備発泡粒子を均一に充てんして製造した型内発泡成形体は、優れた機械的強度を発現できるからである。

略円柱状の予備発泡粒子は、主にストランド状に押出發泡した発泡体を任意の大きさに切断して製造することをすでに述べた。ストランド状に押出發泡する際には、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を約0.7～3g程度とするのが最も好適であることが、実験により判明した。従来、芳香族ポリエステル系樹脂をシート状、もしくは板状に押出發泡するには、その溶融張力を18.21g程度まで上昇させる必要あるとされていることから["DEVELOPMENT OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOAM (ポリエチレンテレフタレート発泡体の開発)", ANTEC '93 要旨集 II、第1257頁]、この事項も本発明者が見出した新規な技術の一つである。

なお芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力は約 0.9 ~ 2.5 g 程度がより好ましく、約 1.0 ~ 2.0 g 程度がさらに好ましい。

芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を上記の範囲に調整するには、溶融張力改質剤を添加する方法を採用できる。

- 5 この溶融張力改質剤としては、グリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、ピロメリット酸二無水物のような酸無水物、炭酸ナトリウムのような I a、II a 族の金属化合物などを単体で、もしくは二種以上混合して使用することができる。

- 10 溶融張力改質剤の添加量は、使用する改質剤の種類などによっても異なるが概ね、芳香族ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して 0.05 ~ 1.0 重量部程度、好ましくは 0.06 ~ 0.5 重量部程度、特に好ましくは 0.08 ~ 0.3 重量部程度である。溶融張力改質剤をこの範囲で添加することによって、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を前記の範囲に調整できる。

- 15 芳香族ポリエステル系樹脂と溶融張力改質剤とは、この両者をあらかじめ所定の割合で溶融、混練して、溶融張力を前記所定の範囲に調整しておいたものを製造原料として、押出機に投入してもよい。また、予備発泡粒子の製造状態を確認しながらその溶融張力を微調整できることから、上記両者をあらかじめ溶融、混練せずに別々に、
20 押出機に投入してもよい。

上記略円柱状の予備発泡粒子の平均気泡径は、およそ 0.05 ~ 0.8 mm 程度にすることが好ましい。

平均気泡径が上記の範囲未満では気泡壁が薄くなり過ぎて、型内発泡成形性に悪影響を及ぼすおそれがある。

- 25 一方、平均気泡径が上記の範囲を超えるものは、気泡径が大きくなり過ぎて、その外観に悪影響を及ぼすおそれが生じる。

なお予備発泡粒子の平均気泡径は、上記の範囲内でも 0.1 ~ 0.7 mm 程度であるのが好ましく、特に 0.15 ~ 0.6 mm 程度で

あるのがさらに好ましい。

また予備発泡粒子の結晶化度は、型内発泡成形した際に、発泡粒子同士の融着性に優れた高強度の型内発泡成形体、ならびに上記型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとの融着性に優れた、外観や強度の良好な発泡積層体を得るために、約 8 % 以下とすることが好ましい。

予備発泡粒子の結晶化度は、上記の範囲内でも特に約 1 ~ 7 % 程度であるのが好ましく、約 1 ~ 6 % 程度であるのがさらに好ましい。

結晶化度 (%) は、先に述べた結晶化ピーク温度の測定と同様に、示差走査熱量計 (DSC) を使用して、日本工業規格 JIS K 7121 所載の測定方法に準じて測定した冷結晶化熱量と融解熱量とから、次式によって求めた。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{\text{モルあたりの融解熱量} - \text{モルあたりの冷結晶化熱量}}{\text{完全結晶 PET のモルあたりの融解熱量}} \times 100$$

なお式中の、完全結晶 PET のモルあたりの融解熱量は、高分子データハンドブック [培風館発行] の記載から 26.9 kJ とした。

具体的には、測定試料としての所定量の予備発泡粒子を DSC の測定容器にセットして、10 °C / 分の昇温速度で昇温しながら冷結晶化熱量と融解熱量とを測定し、その測定結果から、上記式に基づいて予備発泡粒子の結晶化度を求めた。

予備発泡粒子の嵩密度は、軽量で、しかも機械的強度、耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などに優れた型内発泡成形体を得るために、本発明では、0.01 ~ 1.0 g / cm³ の範囲とされる。

予備発泡粒子の嵩密度が上記の範囲未満では、製造される型内発泡成形体の見かけ密度が小さくなりすぎて、機械的強度や耐熱性、緩衝性が不十分となってしまう。逆に嵩密度が上記の範囲を超えた

場合には、軽量の型内発泡成形体を得ることができず、その断熱性や緩衝性が不十分となってしまう。

なお予備発泡粒子の嵩密度は、上記の範囲内でも $0.03 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 程度であるのが好ましく、特に $0.04 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 程度であるのがさらに好ましい。

より軽量の型内発泡成形体を製造するためには、予備発泡粒子の嵩密度は、前記 $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲内でも特に 0.1 g/cm^3 以下であるのが好ましい。

0.1 g/cm^3 以下という比較的小さな嵩密度の予備発泡粒子を製造する場合は、既述の方法によって製造した予備発泡粒子に加圧状態で気体を含浸した後、加熱して再発泡する工程を行って、嵩密度をより小さく調整する方法が好ましい。再発泡工程は、2回以上、繰り返し行っても構わない。なおこの際に結晶化度が8%を越えないことが好ましい。

上記再発泡工程には、例えば窒素、炭酸ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、酸素、空気及びこれらの混合物などの、常温、常圧下でガス状を呈する種々の気体が使用できる。

上記気体を予備発泡粒子に含浸させる気相含浸における含浸圧力はゲージ圧で $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 程度、特にゲージ圧で $0.2 \sim 7 \text{ MPa}$ 程度、なかんずくゲージ圧で $0.3 \sim 5 \text{ MPa}$ 程度であるのが好ましい。また含浸時間は、使用する気体の種類にもよるが、およそ15分～48時間程度、特に30分～24時間程度、なかんずく1～12時間程度であるのが好ましい。また温度は予備発泡粒子の結晶化度が上昇するのを防ぐため、 60°C 以下が好ましい。

気体が含浸された予備発泡粒子を再発泡する際には、加熱媒体として、例えば熱風、温水、スチーム、加熱オイル、加熱ガスなどが使用できる。再発泡後の予備発泡粒子の取り扱い性のよさや、再発泡の効率などを考慮すると、熱風、温水またはスチームが好適であ

る。

- 再発泡工程は特に嵩密度が 0.1 g/cm^3 以下であるような予備発泡粒子（「二次予備発泡粒子」とする）の製造に適している。したがって再発泡する前の予備発泡粒子（「一次予備発泡粒子」とする）の嵩密度が 0.1 g/cm^3 より大きな場合であっても、再発泡工程を実施することで、より低い嵩密度に調整することができる。

また最終的に、型内発泡成形に使用する予備発泡粒子（一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子）の連続気泡率は、5～35%であるのが好ましい。

- 10 予備発泡粒子の連続気泡率が35%を超えた場合には型内発泡成形に悪影響を及ぼすことがあり、良好な型内発泡成形体を製造できないおそれがある。

一方、連続気泡率が5%以下では、型出し時の型内発泡成形体の収縮が大きくなるおそれがある。

- 15 これに対し、連続気泡率が5～35%の範囲内である予備発泡粒子を使用した場合には、型内発泡成形体の、金型から取出し時の収縮を抑制でき、型内発泡成形体の表面にシワが入るなどしてその外観が悪化するおそれがない。したがって寸法精度が要求される工業用部材などの用途に特に適している。

- 20 なお連続気泡率は、上記の範囲内でも特に30%以下であるのが好ましい。

- 予備発泡粒子の平均気泡径は、前記のように芳香族ポリエステル系樹脂に、ポリ四フッ化エチレン樹脂などの気泡調整剤を添加する方法と、押出發泡する際に樹脂の熔融張力や、ダイから押し出す際のせん断速度を調整する方法の2法によってコントロールできる。
- 25 また後者の方法によれば、予備発泡粒子の連続気泡率も調整できる。

このうち後者の方法で予備発泡粒子の平均気泡径を調整する場合、せん断速度を速くするほど気泡は小さくなる。ただしせん断速度が

あまりに速すぎると、熔融樹脂に熔融フラクチャーが生じるため好ましくない。

具体的には、前記のように熔融張力を約 0.7 ~ 3 g に調整して略円柱状の予備発泡粒子の平均気泡径、連続気泡率を前記の好適な
5 範囲にするには、せん断速度を約 3000 ~ 30000 sec^{-1} 、より好ましくは約 4000 ~ 25000 sec^{-1} 、特に好ましくは約 5000 ~ 20000 sec^{-1} に設定するのがよい。

〈型内発泡成形体〉

上記予備発泡粒子を用いて本発明の型内発泡成形体を製造するには、
10 は、型内発泡成形用の雄型と雌型とを閉鎖して形成された、密閉し得ないキャビティ内に、予備発泡粒子を充てんし、さらに加熱媒体としてスチームを導入して型内発泡成形する方法が好ましい。

このときの加熱媒体としては、スチーム以外にも熱風などを使用
15 することができるが、効率的に成形を行う上ではスチームが最も有効である。

スチームで型内発泡成形する場合には、汎用の型内発泡成形機を使用して、型内発泡成形すればよい。すなわち予備発泡粒子をキャ
ビティ内へ充てんした後、まず一方の金型から低圧（例えばゲージ
20 圧 0.01 ~ 0.05 MPa 程度）で一定時間、スチームをキャビティ内へ吹き込んで、粒子間のエアーを外部へ排出する（この際に他方の金型から真空引き操作を行ってもよい）。次いで、スチームの圧を昇圧（例えばゲージ圧 0.02 ~ 0.10 MPa 程度）して両方の金型からスチームを吹き込む、すなわち予備発泡粒子を型内発泡成形することで、型内発泡成形体が製造される。

25 また予備発泡粒子を、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した密閉容器中で、圧入したガスの雰囲気下に保持することで、予備発泡粒子の型内発泡成形時の膨張力をより大きくした場合には、良好な型内発泡成形体を得るためのより好ましい態様の一つ

である。

かくして得られた型内発泡成形体の、粒子同士の融着率は40%以上とすることができる。特に50%以上、なかんずく60%以上である型内発泡成形体は外観および機械的強度に特に優れている。

- 5 また型内発泡成形体の結晶化度を15%以上、特に20～40%にまで向上させた型内発泡成形体は優れた耐熱性を備えた成形体である。

また、本発明の型内発泡成形体は、寸法安定性にも優れている。

- 10 本発明の型内発泡成形体は、前述した各種の用途に使用後、再利用することが可能である。使用済みの型内発泡成形体をこのように再利用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化に貢献できるとともに、型内発泡成形体の低コスト化を図ることもできる。

〈発泡積層体〉

- 15 本発明の発泡積層体は、上記の型内発泡成形体に、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを積層したものである。接着剤などを介さず熱融着して積層、一体化したものが最も好ましい態様の一つである。

- 20 詳述すれば、結晶化ピーク温度が130～180℃の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、型内発泡成形時に粒子同士の優れた融着性を示すのみならず、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートに対しても型内発泡成形時に優れた接着性を示す。

- 25 すなわち型内発泡成形用の雄型と雌型のいずれか一方もしくは両方に芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着し、上記雄型と雌型とを閉鎖して形成されるキャビティ内に、本発明の結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を充てんする。その後、スチームなどの加熱媒体を導入して型内発泡成形すると同時に、

当該型内発泡成形体に、上記フィルムまたはシートを熱接着により積層、一体化する（型内発泡成形積層法）。

- あるいはあらかじめ予備発泡粒子から型内発泡成形により型内発泡成形体を作った後、当該型内発泡成形体と上記フィルムまたはシートとを130℃以上、好ましくは140℃以上の熱プレスあるいは熱ロールで加熱しつつ圧着して積層し、一体化するなどの方法も可能であるが、この方法は耐熱性を付与した型内発泡成形体には不向きであることから前記の型内発泡成形積層法が好ましい。

- 型内発泡成形積層法の、加熱媒体としてスチームを使った製造条件について説明する。

- スチームで型内発泡成形する場合は、キャビティ内に芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着した状態で、予備発泡粒子をキャビティ内に充てんする。その後、まず一方の金型から低圧（例えばゲージ圧0.01～0.05MPa程度）で一定時間、スチームをキャビティ内へ吹き込んで、粒子間のエアを外部へ排出する。次いで吹き込むスチームの圧を昇圧（例えばゲージ圧0.04～0.1MPa程度）して雄雌両方の金型からスチームを吹き込み予備発泡粒子を発泡させるとともに、発泡粒子同士、ならびに発泡粒子とフィルムまたはシートとを融着する。さらに続いて90℃以上、好ましくは90℃から前記型内発泡成形温度未満の温度で60～1200秒間程度、保持することで結晶化を促進して、発泡積層体の耐熱性を向上することができる。特に型内発泡成形体およびフィルムまたはシートの結晶化度が20%を超えるところまで保持した場合には、発泡積層体に極めて優れた耐熱性を付与できる。
- 最後に、冷却して型内から取り出すと発泡積層体が得られる。

その際に用いる結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子として、結晶化ピーク温度が130～180℃、好ましくは132～170℃、さらに好ましくは135～160℃で、かつその結晶化

度が 1 ～ 8 % の予備発泡粒子は優れた型内発泡成形性と接着性を発揮する。

本発明で積層する芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートは、非晶性のもの、あるいは結晶化度が 15 % 以下のものが好ましい。この理由は、実用上優れたはく離強度、具体的には 5 N / 25 mm 以上のはく離強度を持つ発泡積層体を得られるからである。

具体的には、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートは、その機械的強度、耐熱性、耐薬品性、印刷適合性などの特性を考慮し、ジカルボン酸としてテレフタル酸を、ジオールとしてエチレングリコールを重縮合反応して合成した PET を主成分とするフィルムまたはシートが好適である。

また、前記のフィルムまたはシートは、本発明の予備発泡粒子に使用した樹脂であっても良い。

フィルムまたはシートは、その結晶化度が 15 % 以下であるのが好ましい。その理由は前述したとおりである。なお、結晶化度が 0 % であるいわゆる非晶性の芳香族ポリエステル系樹脂にて形成されたフィルムまたはシートを使用することもできる。ただし耐熱性のある発泡積層体を得るためには結晶性の芳香族ポリエステル系樹脂フィルムまたはシートが好ましい。

上記フィルムまたはシートの厚みは 50 μ m ～ 1 mm 程度が好ましく、押出成形して製造されたフィルムやシートが好適である。

またシートとして発泡シートを使用することもできる。

発泡シートの厚みは約 0.5 ～ 3 mm 程度であるものが好ましく、さらに結晶化度が 15 % 以下であるものがより好ましい。

25

産業上の利用可能性

以上、詳述したように本発明によれば、型内発泡成形時の粒子同士の融着性に優れた新規な結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発

泡粒子と、当該予備発泡粒子にて形成された、粒子間の融着性や機械的強度に優れ、なおかつ外観も良好な型内発泡成形体と、そして当該型内発泡成形体とフィルムまたはシートとが強固に接着して積層された良好な発泡積層体が得られるという特有の作用効果を奏する。

実施例

以下、実施例、比較例をあげて、この発明の優れている点を具体的に説明する。

10 なお、下記の各測定はいずれも、日本工業規格 J I S K 7 1 0
0 「プラスチックの状態調節および試験場所の標準状態」に準拠した、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の測定環境下で行った。
予備発泡粒子の結晶化ピーク温度、ならびに予備発泡粒子、フィルム、シート、型内発泡成形体などの結晶化度は、いずれも前述したように日本工業規格 J I S K 7 1 2 1 所載の測定方法に準じて
15 測定した結果より求めた。

また芳香族ポリエステル系樹脂における I P A ユニットおよび C H D M ユニットの含有割合、ならびに樹脂の溶融張力は、それぞれ下記の方法で測定した。

20 (I P A ユニットの含有割合の測定)

試料約 1 0 0 m g を耐圧テフロンカップ中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド 1 0 m l と、5 N 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 6 m l とを加えた後、上記耐圧テフロンカップを S U S 製の耐圧加熱カップに入れて確実に密閉後、
25 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 5 時間加熱した。

つぎに、加熱後の耐圧加熱カップを室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロンカップを取り出し、内容物を 2 0 0 m l ビーカーに移して 1 5 0 m l 程度まで蒸留水を加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にてpH 6.5～7.5に中和し、中和後200mlまでメスアップしたものをさらに蒸留水で10倍に希釈して試料溶液とした。

つぎにこの試料溶液と、イソフタル酸標準溶液とを用いて、高速液体クロマトグラフ（HPLC）装置にて下記の条件で測定を行った。イソフタル酸標準溶液としては、東京化成工業社製のイソフタル酸試薬を蒸留水で溶解したものを使用した。

装置：Waters HPLC LC-module 1

10 カラム：GL社製 Inertsil ODS-2 5 μ m(4.6 \times 250)

カラム温度：23 \pm 2 $^{\circ}$ C

ポンプ温度：23 \pm 2 $^{\circ}$ C

移動相：0.1%リン酸/アセトニトリル=80/20

流速：0.5ml/min

15 分析時間：50分

注入量：50 μ l

検出：UV-210nm

つぎに、標準溶液から得たイソフタル酸のピーク面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のイソフタル酸の濃度（ μ g/ml）を算出した。

20 そして上記濃度から、次式を使用して芳香族ポリエステル系樹脂中のIPAユニットの含有割合（重量%）を計算した。

$$25 \quad \text{IPAユニットの含有割合(重量\%)} = \frac{\text{イソフタル酸の濃度}(\mu\text{g/ml})}{\text{試料重量}(\text{mg})} \times 159.05$$

（CHDMユニットの含有割合の測定）

試料約100mgを耐圧テフロンカップ中に秤量後、和光純薬工

業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド 10 ml と、5 N 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 6 ml とを加えた後、上記耐圧テフロンカップを SUS 製の耐圧加熱カップに入れて確実に密閉後、100 °C で 15 時間加熱した。

- 5 つぎに、加熱後の耐圧加熱カップを室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロンカップを取り出し、内容物を 100 ml ビーカーに移して 70 ml 程度まで特級試薬メタノールを加えた。

- つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にて pH 6.5 ~ 7.5 に中和し、中和後 100 ml までメスアップしたものを
10 特級試薬アセトンで 10 倍に希釈して試料溶液とした。

つぎにこの試料溶液と、1, 4-シクロヘキサンジメタノール標準溶液とを、それぞれ別個に 10 ml 遠沈管中に採取し、遠心分離しながら溶媒を蒸発乾固させた後、東京化成工業社製の TMS 化剤 0.2 ml を加えて 60 °C で 1 時間、加熱した。

- 15 そして加熱後の液を、ガスクロマトグラフ (GC) 装置を用いて、下記の条件で測定した。

装置 : Perkin Elmer GC Auto System

カラム : DB-5 (0.25 mm ϕ \times 30 m \times 0.25 μ m)

オープン温度 : 100 °C (2 分間) ~ R1 ~ 200 °C ~ R2 ~ 3

- 20 200 °C (5 分間)

昇温速度 : R1 = 10 °C / 分、R2 = 40 °C / 分

分析時間 : 20 分間

注入温度 : 300 °C

検出器 : FID (300 °C)

- 25 ガス圧力 : 18 psi

つぎに、標準溶液から得た 1, 4-シクロヘキサンジメタノールの TMS 化物のピーク面積を X 軸に、濃度を Y 軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中の 1, 4-シクロ

ヘキサンジメタノールの濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) を算出した。

そして上記濃度から、次式を使用して芳香族ポリエステル系樹脂中のCHDMユニットの含有割合(重量%)を計算した。

$$5 \quad \text{CHDMユニットの含有割合(重量\%)} = \frac{\text{1,4-シクロヘキサンジメタノールの濃度}(\mu\text{g}/\text{ml})}{\text{試料重量}(\text{mg})} \times 98.62$$

(溶融張力の測定)

- 10 溶融張力の測定は、下記の条件にて作製した非発泡ペレットを使用して、下記測定装置及び条件にて行った。なお非発泡ペレットは、
110℃の真空乾燥機に入れて24時間、減圧乾燥することで含有水分を除去した後、測定に供した。

測定装置：キャピログラフ PMD-C (株)東洋精機製作所)

温度：270℃

- 15 予熱時間：5分

キャピラリー形状：(直径) 1.0 mm、(長さ) 20 mm、(流入角度) 90度

押出速度：30 mm/min (剪断速度 364.8 sec⁻¹)

引取速度：100 mm/min

- 20 予備発泡粒子の嵩密度、型内発泡成形体の見かけ密度、および発泡シートの見かけ密度は、下記の方法で測定した。

(嵩密度、見かけ密度の測定)

- 日本工業規格 JIS K 6767 に記載の方法に準拠して、次式により、予備発泡粒子の嵩密度 (g/cm^3)、型内発泡成形体の見かけ密度 (g/cm^3)、および発泡シートの密度 (g/cm^3) を求めた。
- 25

$$\text{予備発泡粒子の嵩密度 (g / cm}^3\text{)} = \frac{\text{予備発泡粒子の重量 (g)}}{\text{予備発泡粒子の嵩体積 (cm}^3\text{)}}$$

$$5 \quad \text{発泡シートの見かけ密度 (g / cm}^3\text{)} = \frac{\text{発泡シートの重量 (g)}}{\text{発泡シートの体積 (cm}^3\text{)}}$$

$$\text{型内発泡成形体の見かけ密度 (g / cm}^3\text{)} = \frac{\text{型内発泡成形体の重量 (g)}}{\text{型内発泡成形体の体積 (cm}^3\text{)}}$$

10

予備発泡粒子の連続気泡率、および平均気泡径は、下記の方法で測定した。

(連続気泡率の測定)

15 下記(1)～(3)の各試験を行って、予備発泡粒子の連続気泡率(%)を求めた。

(1) 予備発泡粒子の重量および体積測定

空気比較式比重計(東京サイエンス社製 1000型)の試料カップに約80%程度入る予備発泡粒子の重量をあらかじめ測定した〔予備発泡粒子重量A(g)〕。

20 つぎに予備発泡粒子をカップに入れ、そのカップを上記の比重計にセットし、1-1/2-1気圧法によって体積を測定した〔予備発泡粒子の体積B(cm³)〕。

(2) 予備発泡粒子の見かけ体積測定

25 電子天秤(大和製衡社製 HB3000)の計量皿を取り外して、その取り付け金具に金網製の容器を吊した状態で、上記容器を水中に浸漬して、水中での容器の重量を測定した〔水中での容器重量C(g)〕。

つぎに同容器に上記(1)で測定した予備発泡粒子の全量を入れ、同

様にして水中に浸漬した状態で、容器と予備発泡粒子の合計の重量を測定した〔水中での合計重量 D (g)〕。

そして次式により、予備発泡粒子の見かけ体積 E (cm^3) を求めた。なお水 1 g は体積 1 cm^3 として換算した。

5

$$E = A + (C - D)$$

(3) 連続気泡率

上記(1)(2)の結果から、次式により連続気泡率〔%〕を求めた。

10

$$\text{連続気泡率 (\%)} = (E - B) \times 100 / E$$

(平均気泡径の測定)

平均気泡径は、ASTM D 2842-69 に準拠して求めた樹脂の流れ方向 (MD)、幅方向 (TD)、および厚み方向 (VD) の各平均気泡径を相加平均して求めた。

型内発泡成形体の曲げ強度、たわみ量および融着率を下記の方法で測定するとともに、寸法安定性、耐熱性および外観を下記の方法で評価した。

20 (曲げ強度およびたわみ量の測定)

型内発泡成形体を、50 mm × 100 mm × 1.3 mm の大きさに切り出したものを試験片として、下記の条件で曲げ試験を行い、最大曲げ強度 (MPa) と、そのときの撓み量 (mm) を求めた。

装置：テンシロン万能試験機

25 曲げ速度：50 mm/分

先端治具：加圧くさび 3.2 R

支持台：3.2 R

スパン間距離：50 mm

(融着率の測定)

型内発泡成形体を折り曲げて厚み方向に破断させた後、破断面に存在する全ての予備発泡粒子の個数と、そのうち粒子自体が材料破壊した予備発泡粒子の個数とを計数した。そして次式により、粒子
5 同士の融着性の基準となる融着率（％）を求めた。

$$\text{融着率(\%)} = \frac{\text{材料破壊した予備発泡粒子の個数}}{\text{破断面に存在する全ての予備発泡粒子の個数}} \times 100$$

10 (成形体の寸法安定性の評価)

キャビティの、型内発泡成形体の最大長さに相当する間隔 L_1 と、型から取り出した時の型内発泡成形体の最大長さ L_2 とから、下記式によって、型から取り出した時の成形体の収縮率（％）を求めた。そして収縮率が 2％以下であったものを○（寸法安定性良好）、2％
15 を超えたものを×（寸法安定性不良）として評価した。

$$\text{成形体の収縮率(\%)} = (L_1 - L_2) \times 100 / L_1$$

(耐熱性の評価)

20 日本工業規格 J I S K 6 7 6 7 に準拠して型内発泡成形体、発泡積層体の耐熱性を評価した。すなわち型内発泡成形体もしくは発泡積層体を 150℃の高温槽に入れて 22 時間、加熱した。そして型内発泡成形体もしくは発泡積層体の、加熱前の寸法 T_3 と、加熱後の寸法 T_4 との差の絶対値から、下記式によって寸法変化率（％）を
25 求めて、寸法変化率が 2％以下であったものを○（耐熱性良好）、2％を超えたものを×（耐熱性不良）として評価した。

$$\text{寸法変化率(\%)} = |T_3 - T_4| \times 100 / T_3$$

(外観の評価)

- 型内発泡成形体の外観を目視にて観察して、表面の溶けやひけなどが見られたものを×(外観不良)、表面の溶けやひけなどのない良好なものを○(外観良好)、表面の溶けやひけなどが見られない上、
- 5 表面がきめ細かいものを◎(外観特に良好)として評価した。

さらに発泡積層体における、フィルムまたはシートの型内発泡成形体からのはく離強度、発泡積層体の表面平滑性、および全体の衝撃強度を示す落球衝撃値を、それぞれ下記の方法で測定、評価した。

(はく離強度の測定)

- 10 発泡積層体を切り出して、フィルムまたはシートが積層された面の寸法が長さ160mm、幅25mmであるサンプル(厚みは積層体の厚み=20mm)を作製した。

- つぎにこのサンプルから、測定前にあらかじめ、長さ100mmにわたってフィルムまたはシートをはく離した後、テンシロン万能
- 15 試験機〔(株)オリエンテック製のUCT-10T〕を用いて、上記サンプルの、互いにはく離された型内発泡成形体の先端と、フィルムまたはシートの先端とを180°方向に引っ張った際のはく離強度(N/25mm)を測定した。試験条件は下記のとおり。

引張速度：200mm/分

- 20 引張距離：50mm

(表面平滑性の評価)

- その表面に、印刷用黒色インクを均一に塗布したゴム製のロールを、発泡積層体の、フィルムまたはシートが積層された表面上で転動させることによって、ロール表面の印刷用黒色インクを、上記フ
- 25 ィルムまたはシートが積層された表面に転写、印刷した。

そして印刷結果を目視にて観察して、印刷の抜けがなかったものを表面平滑性良好(○)、表面の凹凸に起因して少しでも抜けが見られたものを表面平滑性不良(×)として、その外観を評価した。

(落球衝撃値の測定)

発泡積層体を切り出して、フィルムまたはシートが積層された面の寸法が長さ215 mm、幅40 mmであるサンプル(厚みは積層体の厚み=20 mm)を作製した。

- 5 つきにこのサンプルを、155 mmのスペンで配置された一対の保持部材上に、フィルムまたはシートが積層された面を上にして載置した後、両保持部材の中間位置で、かつサンプルの幅方向の中心位置に、所定の高さから重さ321 gの鋼球を落下させて、サンプルの破壊の有無を観察した。
- 10 そしてこの試験を、鋼球を落下させる高さを違って繰り返し行って、サンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値(c m)として求めて、積層体の強度を評価した。

下記の各実施例、比較例で使用した芳香族ポリエステル系樹脂の一覧を表1に示す。

表 1

樹脂 No.	内容	含有割合 (重量%)		IV 値
		IPA ユニット	CHDM ユニット	
5	1	0	0	0.67
	2	5.8	0	0.72
10	3	0	17.2	0.75
	4	1.4	0	0.80
15	5	0	0.9	0.80
	6	0	0	0.88
20	7	1.4	0	0.82

実施例 1

芳香族ポリエステル系樹脂としての、前記表 1 に記載の Na 1 の樹脂 75 重量部、および Na 2 の樹脂 25 重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物 0.30 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量部とを押し出し機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕に投入し、スクリュウの回転数 50 rpm、バレル温度 270～290℃の条件で熔融、混練し、バレルの途中から発泡剤としてブタン（n-ブタン/イソブタン=7/3）を、混合物 100 重量部に対して 1.0 重量部の割合で圧入した。

つぎに、熔融状態の混合物を、バレルの先端に接続したサーキュラダイ〔ダイギャップ：0.4 mm、ダイ口径：60 mm〕を通して大気中に筒状に押出発泡成形し、その内面をマンドレル（内部に 20℃の冷水を通水）に接触させて急冷し、また外面はエアーリングからエアーを吹きかけて冷却した後、切開してシート状の押出発泡体〔見かけ密度：0.2 g/cm³、厚み：1.0 mm〕を製造した。この押出発泡体を切断機にて約 5 mm×3 mm×1 mm の角柱状に切断して予備発泡粒子を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.12 g/cm³、結晶化度は 3.6%、結晶化ピーク温度は 135.2℃であった。また上記予備発泡粒子の IPA ユニットの含有割合は 1.4 重量%、CHDM ユニットの含有割合は 0 重量%であった。

つぎに、上記予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧で 0.98 MPa の圧力下で約 4 時間、保持した。

そして密閉容器から取り出した予備発泡粒子を、雄型と雌型とを閉鎖して形成された、内法寸法 300 mm×400 mm×20 mm のキャビティ内に充てんした後、雌型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.07 MPa のスチームを 45 秒間導入し、次いで雄雌両金型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.10 MPa のスチームを 45 秒

間導入して型内発泡成形を行った後、スチームの導入を止めた状態で120秒間保持し、最後に水冷して、型内発泡成形体を取り出した。

5 型内発泡成形体の見かけ密度は 0.12 g/cm^3 であった。また融着率は62%と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.15 MPa 、たわみ量は 2.73 mm と高強度であった。

実施例 2

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa2の樹脂100重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして予備発泡10 粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.12 g/cm^3 、結晶化度は2.6%、結晶化ピーク温度は 154.3°C であった。また上記予備発泡粒子のIPAユニットの含有割合は5.8重量%、CHDMユニットの含有割合は0重量%であった。

15 型内発泡成形体は粒子間に空隙がみられない良好なもので、その見かけ密度は 0.12 g/cm^3 、融着率は92%と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.19 MPa 、たわみ量は 10.6 mm と高強度であった。

実施例 3

20 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa1の樹脂85重量部、およびNa3の樹脂15重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.12 g/cm^3 、結晶化度は4.0%、結晶化ピーク温度は 136.7°C であった。また上記予備発泡粒子25 のIPAユニットの含有割合は0重量%、CHDMユニットの含有割合は2.6重量%であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.12 g/cm^3 、融着率は68%と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.02 MPa 、たわみ量

は 3 . 4 2 m m と高強度であった。

上記実施例 1 ～ 3 で得た型内発泡成形体の曲げ試験において、破断した成形体の破断面を見たところ、いずれも融着力が強いため、粒子界面から分離せず、粒子自体が破断しているのが認められた。

5 実施例 4

実施例 2 と同様にして作製した切断前のシート状の押出發泡体〔見かけ密度： 0.2 g/cm^3 、厚み： 1.0 mm 〕を、熱板成形機により食品容器に成形した。このときの成形条件は加熱板の温度が 120°C で加熱時間は 4 秒、成形金型の温度が 25°C で成形時間は 6 秒だった。また容器の形状は幅 120 mm 、長さ 150 mm で深さは 25 mm であった。

そしてこの容器を切断機にて約 $5 \times 3 \text{ mm}$ のチップ状に切断したものを予備発泡粒子とし、それを用いて実施例 2 と同様にして型内発泡成形体を得た。

15 予備発泡粒子の嵩密度は 0.08 g/cm^3 、結晶化度は 2.9% 、結晶化ピーク温度は 154.5°C であった。また上記予備発泡粒子の I P A ユニットの含有割合は 5.8 重量%、C H D M ユニットの含有割合は 0 重量% であった。

20 型内発泡成形体は粒子間に空隙がみられない良好なもので、その見かけ密度は 0.08 g/cm^3 、融着率は 90% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.00 MPa 、たわみ量は 8.6 mm と高強度であった。

比較例 1

25 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 1 の樹脂 100 重量部を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.12 g/cm^3 、結晶化度は 9.6% 、結晶化ピーク温度は 126.8°C であった。また上記予備発泡粒子

のIPAユニットの含有割合は0重量%、CHDMユニットの含有割合は0重量%であった。

見かけ密度が 0.12 g/cm^3 である型内発泡成形体を製造することはできたが、その融着率は33%と低いものであった。また曲げ強度は 0.61 MPa 、たわみ量は 1.37 mm であり、実施例

1～4の型内発泡成形体と比べて劣ったものであった。

以上の結果を表2～表4にまとめた。

表 2

		芳香族ポリエステル系樹脂	
		IPA含有割合 (wt%)	CHDM含有割合 (wt%)
実施例	1	1.4	0
	2	5.8	0
	3	0	2.6
	4	5.8	0
比較例 1		0	0

表 3

		予備発泡粒子		
		結晶化度 (%)	結晶化ピーク温度 (°C)	嵩密度 (g/cm^3)
実施例	1	3.6	135.2	0.12
	2	2.6	154.3	0.12
	3	4.6	136.7	0.12
	4	2.9	154.5	0.08
比較例 1		9.6	126.8	0.12

表 4

		型内発泡成形体			
		融着率 (%)	曲げ強度 (MPa)	たわみ量 (mm)	見かけ 密度 (g/cm ³)
実施 例	1	62	1.15	2.73	0.12
	2	92	1.19	10.6	0.12
	3	68	1.02	3.42	0.12
	4	90	1.00	8.60	0.08
比較例 1		33	0.61	1.37	0.12

実施例 5

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 4 の樹脂 100 重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物 0.30 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量部とを押出機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕に投入し、スクリーンの回転数 50 rpm、バレル温度 270～290℃の条件で熔融、混練し、バレルの途中から発泡剤としてブタン（n-ブタン/イソブタン＝7/3）を、混合物 100 重量部に対して 1.0 重量部の割合で圧入した。

つぎに、押出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径 0.8 mm のノズルが 15 個、配置されたもの〕の、各ノズルを通して押し出して押出發泡させた後、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押出發泡体を十分に水切りした後、ベレタイザーを用いて略円柱状に切断して予備発泡粒子とした。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm³、粒径は 1.4～2.5 mm、結晶化度は 4.8%、結晶化ピーク温度は 135.0℃、平均気泡径は 0.40 mm、連続気泡率は 10.5%であった。ま

た予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.81 g であった。

つぎに、上記予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧 0.49 MPa の圧力下で約4時間、保持した。

そして密閉容器から取り出した予備発泡粒子を、雄型と雌型とを
5 閉鎖して形成された、内法寸法 $300\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 20\text{ mm}$
のキャビティ内に充てんした後、雌型からキャビティ内に、ゲージ
圧 0.02 MPa のスチームを10秒間導入し、次いで雄雌両型か
らキャビティ内に、ゲージ圧 0.06 MPa のスチームを20秒間
導入して型内発泡成形を行った後、スチームの導入を止めた状態で
10 120秒間保持し、最後に水冷して、型内発泡成形体を取り出した。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収
縮率は 0.2% で寸法安定性が良好であることが確認された。また
融着率は 70% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.28 MPa 、
たわみ量は 7.77 mm と高強度であった。外観も良好であった。

15 実施例 6

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa2の樹脂
100重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸
二無水物の量を 0.25 重量部としたこと以外は実施例5と同様に
して予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

20 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5\text{ mm}$ 、結晶化度は 3.0% 、結晶化ピーク温度は 153.9°C 、
平均気泡径は 0.47 mm 、連続気泡率は 20.2% であった。また
予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.21 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収
25 縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認された。また
融着率は 93% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.38 MPa 、
たわみ量は 12.5 mm と高強度であった。外観も良好であった。

実施例 7

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na. 2 の樹脂と Na. 1 の樹脂とを、重量比で 25 : 75 の割合で配合した後、溶融、混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合：1.4 重量%、CHDM ユニットの含有割合：0 重量%〕100 重量部
5 を使用したこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

なおエステル交換のための溶融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

10 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 4.8%、結晶化ピーク温度は 135.5°C 、平均気泡径は 0.47 mm 、連続気泡率は 19.8% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.22 g であった。

15 型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 65% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.24 MPa 、たわみ量は 6.54 mm と高強度であった。外観も良好であった。

実施例 8

20 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na. 5 の樹脂 100 重量部を使用したこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

25 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 2.5%、結晶化ピーク温度は 136.7°C 、平均気泡径は 0.42 mm 、連続気泡率は 13.6% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.53 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.2% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 64% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.22 MPa 、

たわみ量は 7.00 mm と高強度であった。外観も良好であった。

実施例 9

- 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 3 の樹脂と Na 1 の樹脂とを、重量比で 50 : 50 の割合で配合した後、熔融、
5 混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合 : 0 重量 %、CHDM ユニットの含有割合 : 8.6 重量 %〕100 重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.35 重量部としたこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。
- 10 なおエステル交換のための熔融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

- 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.4 ~ 2.5 mm、結晶化度は 1.0 %、結晶化ピーク温度は 151.2 °C、
15 平均気泡径は 0.43 mm、連続気泡率は 16.4 % であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.44 g であった。

- 型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.2 % で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 93 % と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.32 MPa、
20 たわみ量は 11.2 mm と高強度であった。外観も良好であった。

実施例 10

- 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 2 の樹脂、Na 3 の樹脂、および Na 1 の樹脂を、それぞれ重量比で 10 : 5 : 85 の割合で配合した後、熔融、混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合 : 0.6 重量 %、CHDM ユニットの含有割合 : 0.9 重量 %〕100 重量部を使用したこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。
- 25

なおエステル交換のための熔融、混練は、前述した押出發泡用の

押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 4.5% 、結晶化ピーク温度は 136.9°C 、
5 平均気泡径は 0.55 mm 、連続気泡率は 25.6% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.02 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.4% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 70% と良好な融着性を示し、曲げ強度は 1.28 MPa 、
10 たわみ量は 7.65 mm と高強度であった。外観も良好であった。

実施例 11

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 2 の樹脂、Na 3 の樹脂、および Na 1 の樹脂を、それぞれ重量比で $50 : 25 : 25$ の割合で配合した後、熔融、混練してエステル交換させたもの
15 [IPA ユニットの含有割合： 2.9% 、CHDM ユニットの含有割合： 4.3%] 100 重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.35 重量部としたこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

20 なおエステル交換のための熔融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 3.2% 、結晶化ピーク温度は 148.8°C 、
25 平均気泡径は 0.46 mm 、連続気泡率は 19.8% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.21 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認された。また

融着率は90%と良好な融着性を示し、曲げ強度は1.30 MPa、たわみ量は10.5 mmと高強度であった。外観も良好であった。

比較例 2

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa 1の樹脂
5 100重量部を使用したこと以外は実施例5と同様にして予備発泡
粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm³、粒径は1.4~2.5 mm、結晶化度は9.4%、結晶化ピーク温度は126.3℃、
平均気泡径は0.52 mm、連続気泡率は24.3%であった。また
10 た予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は1.12 gであった。

型内発泡成形体の見かけ密度は0.14 g/cm³、該成形体の収縮率は0.3%で寸法安定性が良好であることが確認された。ただし融着率は34%と低く、また曲げ強度は0.72 MPa、たわみ量は1.40 mmと強度の点でも不十分であった。また外観も悪い
15 ものであった。

比較例 3

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa 6の樹脂
100重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸
二無水物の量を0.25重量部としたこと以外は実施例5と同様に
20 して予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm³、粒径は1.4~2.5 mm、結晶化度は9.1%、結晶化ピーク温度は128.0℃、
平均気泡径は0.43 mm、連続気泡率は14.7%であった。また
予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は1.54 gであった。

25 型内発泡成形体の見かけ密度は0.14 g/cm³、該成形体の収縮率は0.2%で寸法安定性が良好であることが確認された。ただし融着率は30%と低く、また曲げ強度は0.58 MPa、たわみ量は1.23 mmと強度の点でも不十分であった。また外観も悪い

ものであった。

比較例 4

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 2 の樹脂と No. 3 の樹脂とを、重量比で 50 : 50 の割合で配合した後、溶融、
5 混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合 : 2.9 重量%、CHDM ユニットの含有割合 : 8.6 重量%、非晶性〕100 重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.40 重量部としたこと以外は実施例 5 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

10 なおエステル交換のための溶融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.4 ~ 2.5 mm、結晶化度は 0%、結晶化ピーク温度はなし、平均気泡径は
15 0.45 mm、連続気泡率は 18.9% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.27 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 であったが、該成形体の収縮率は 2.5% で、寸法安定性が悪いことが確認された。また融着率は 89% と良好な融着性を示し、曲げ強度も 1.29 MPa と大きかったが、たわみ量は 1.88 mm と小さく、もろいこ
20 とが確認された。また外観も悪いものであった。

以上の結果を表 5 ~ 表 7 にまとめた。

表 5

		芳香族ポリエステル系樹脂		
		IPA 含有割合 (wt%)	CHDM 含有割合 (wt%)	溶融張力 (g)
実施例	5	1.4	0	1.81
	6	5.8	0	1.21
	7	1.4	0	1.22
	8	0	0.9	1.53
	9	0	8.6	1.44
	10	0.6	0.9	1.02
	11	2.9	4.3	1.21
比較例	2	0	0	1.12
	3	0	0	1.54
	4	2.9	8.6	1.27

表 6

		予備発泡粒子				
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	結晶化 ピーク 温度 (°C)	平均 気泡径 (mm)	連続 気泡率 (%)
実施例	5	4.8	0.14	135.0	0.40	10.5
	6	3.0	0.14	153.9	0.47	20.2
	7	4.8	0.14	135.5	0.47	19.8
	8	2.5	0.14	136.7	0.42	13.6
	9	1.0	0.14	151.2	0.43	16.4
	10	4.5	0.14	136.9	0.55	25.6
	11	3.2	0.14	148.8	0.46	19.8
比較例	2	9.4	0.14	126.3	0.52	24.3
	3	9.1	0.14	128.0	0.43	14.7
	4	0	0.14	なし	0.45	18.9

表 7

5

		型内発泡成形体						
		融着率 (%)	曲げ強度 (MPa)	たわみ量 (mm)	見かけ 密度 (g/cm ³)	寸法 安定性	外観	
10	実施例	5	70	1.28	7.77	0.14	○	○
		6	93	1.38	12.5	0.14	○	○
		7	65	1.24	6.54	0.14	○	○
		8	64	1.22	7.00	0.14	○	○
		9	93	1.32	11.2	0.14	○	○
		10	70	1.28	7.65	0.14	○	○
		11	90	1.30	10.5	0.14	○	○
	比較例	2	34	0.72	1.40	0.14	○	×
		3	30	0.58	1.23	0.14	○	×
		4	89	1.29	1.88	0.14	×	×

実施例 1 2

15 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 7 の樹脂
100 重量部と、溶融張力改質剤としてのピロメリット酸二無水物
0.15 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量
部とを押出機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕に投入し、バレル
温度 270～280℃の条件で溶融、混練し、バレルの途中から
20 発泡剤としてブタン（n-ブタン/イソブタン=7/3）を、混合
物 100 重量部に対して 1.1 重量部の割合で圧入した。

つぎに、押出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直
線上に、直径 0.8 mm のノズルが 15 個、配置されたもの〕の、
各ノズルから、せん断速度 10,438 sec⁻¹（溶融樹脂密度：
25 1.2 g/cm³）で押出して発泡させた後、直ちに冷却水槽で冷却
した。

そして、冷却されたストランド状の押出发泡体を十分に水切りし
た後、ペレタイザーを用いて略円柱状に切断して一次予備発泡粒子

とした。

この予備発泡粒子（一次予備発泡粒子）の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $2.0 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、結晶化度は 4.8% 、結晶化ピーク温度は 136.9°C 、平均気泡径は 0.43 mm であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.33 g であった。

つぎにこの予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧 0.49 MPa の圧力下で2時間保持した後、密閉容器から取り出した。その後、かく拌羽根を備えた予備発泡機中にて、熱風（熱風吹き出し温度 68°C ）で加熱して再発泡させて二次予備発泡粒子を得た。

この二次予備発泡粒子の連続気泡率は 11.4% 、嵩密度は 0.060 g/cm^3 、結晶化度は 4.8% であった。

次に、上記の二次予備発泡粒子を再び密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入してゲージ圧 0.49 MPa の圧力下で4時間保持した後、密閉容器から取り出した。次いで雄型と雌型とを閉鎖して形成された、内法寸法 $300 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のキャビティ内に充てんし、雌型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを10秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.06 MPa のスチームを20秒間導入して型内発泡成形した。

そしてスチームの導入を止めた状態で120秒間保持した後、最後に水冷して型内発泡成形体を取り出した。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.060 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.8% で寸法安定性が良好であることが確認された。型内発泡成形体の融着率は 85% と良好な融着性を示した。外観も良好であった。

実施例 13

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNo.5の樹脂

100重量部を使用するとともに、ピロメリット酸二無水物の添加量を0.20重量部としたこと以外は実施例12と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

- 5 一次予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $2.0 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、結晶化度は 2.7% 、結晶化ピーク温度は 136.7°C 、平均気泡径は 0.51 mm であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.15 g であった。

- 10 二次予備発泡粒子の連続気泡率は 20.9% 、嵩密度は 0.067 g/cm^3 であり、結晶化度は 2.7% であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.067 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.9% で寸法安定性が良好であることが確認された。該型内発泡成形体の融着率は 80% と良好な融着性を示した。外観も良好であった。

15 実施例 14

- 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNa2の樹脂100重量部を使用するとともに、ピロメリット酸二無水物の添加量を0.25重量部、発泡剤としてのブタン（ n -ブタン/イソブタン $=7/3$ ）の圧入量を、混合物100重量部に対して1.4重量部としたこと以外は実施例12と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

- 20 一次予備発泡粒子の嵩密度は 0.11 g/cm^3 、粒径は $2.2 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、結晶化度は 3.2% 、結晶化ピーク温度は 153.9°C 、平均気泡径は 0.47 mm であった。また一次予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.21 g であった。

二次予備発泡粒子の連続気泡率は 15.2% 、嵩密度は 0.055 g/cm^3 であり、結晶化度は 3.3% であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.055 g/cm^3 、該成形体の

収縮率は 0.9 % で寸法安定性が良好であることが確認された。該型内発泡成形体の融着率は 94 % と良好な融着性を示した。外観も良好であった。

以上の結果を表 8 ～ 表 11 にまとめた。

表 8

		芳香族ポリエステル系樹脂		
		IPA 含有割合 (wt%)	CHDM 含有割合 (wt%)	溶融張力 (g)
実施例	12	1.4	0	1.33
	13	0	0.9	1.15
	14	5.8	0	1.21

表 9

		一次予備発泡粒子			
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	結晶化 ピーク 温度 (℃)	平均 気泡径 (mm)
実施例	12	4.8	0.14	136.9	0.43
	13	2.7	0.14	136.7	0.51
	14	3.2	0.11	153.9	0.47

表 10

		二次予備発泡粒子		
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	連続 気泡率 (%)
実施例	12	4.8	0.060	11.4
	13	2.7	0.067	20.9
	14	3.3	0.055	15.2

表 11

5

		型内発泡成形体			
		融着率 (%)	見かけ 密度 (g/cm ³)	寸法 安定性	外 観
実 施 例	12	85	0.060	○	○
	13	80	0.067	○	○
	14	94	0.055	○	○

実施例 15

10 (ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチの製造)

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 4 の樹脂
98 重量部と、ポリ四フッ化エチレン樹脂〔旭硝子（株）製のフル
オン 169J〕2 重量部とを押出機〔口径：40 mm、L/D 比：
35〕に投入し、スクリュウの回転数 40 rpm、バレル温度 27
15 0～280℃の条件で熔融、混練した。

次に押出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上
に、直径 3.0 mm のノズルが 8 個、配置されたもの〕から押出し
た後、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押出物を十分に水切りした後、
20 ベレタイザーを用いて小粒状に切断して、ポリ四フッ化エチレン樹
脂マスターバッチを製造した。

(予備発泡粒子、型内発泡成形体の製造)

上記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチに使用したのと同
じ芳香族ポリエステル系樹脂 100 重量部と、上記ポリ四フッ化エ
チレン樹脂マスターバッチ 0.5 重量部と、改質剤としてのピロメ
25 リット酸二無水物 0.29 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリ
ウム 0.03 重量部とを押出機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕
に投入し、バレル温度 270～290℃の条件で熔融、混練し、バ

レルの途中から発泡剤としてブタン（ n -ブタン/イソブタン＝7/3）を、混合物100重量部に対して1.1重量部の割合で圧入した。芳香族ポリエステル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は0.010重量部であった。

- 5 次いで押出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径1.0mmのノズルが15個、配置されたもの〕から押出して発泡させた後、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押出发泡体を十分に水切りした後、ペレタイザーを用いて略円柱状に切断して予備発泡粒子を製造した。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は1.5～2.4mm、結晶化度は5.0%、結晶化ピーク温度は135.0℃、平均気泡径は0.20mm、連続気泡率は6.7%であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は1.82gであった。

- 15 つぎに、この予備発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧0.49MPaの圧力で4時間保持した後、密閉容器から取り出した予備発泡粒子を、雄型と雌型とを閉鎖して形成された、内法寸法300mm×400mm×20mmのキャビティ内に充てんした後、雌型からキャビティ内に、ゲージ圧0.02MPaのスチームを10秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、ゲージ圧0.06MPaのスチームを20秒間導入して型内発泡成形した。次いでスチームの導入を止めた状態で120秒間保持した後、最後に水冷し、その後型内発泡成形体を取り出した。

- 25 型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は0.2%で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は69%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

実施例 16

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNo.5の樹脂

100重量部を使用するとともに、前記ポリ四フッ化エチレン樹脂
マスターバッチの量を4重量部としたこと以外は実施例15と同様
にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。なお芳香族
ポリエステル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン
5 樹脂の配合量は0.077重量部とした。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は4.2%、結晶化ピーク温度は 136.7°C 、
平均気泡径は 0.20 mm 、連続気泡率は8.5%であった。また
予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.70 g であった。

10 型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収
縮率は0.3%で寸法安定性が良好であることが確認された。また
融着率は65%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

実施例 17

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNo.2の樹脂
15 100重量部を使用したこと以外は実施例15と同様にして予備発
泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。なお芳香族ポリエステ
ル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量
は0.010重量部とした。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は3.1%、結晶化ピーク温度は 153.9°C 、
20 平均気泡径は 0.28 mm 、連続気泡率は8.3%であった。また
予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.75 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収
縮率は0.3%で寸法安定性が良好であることが確認された。また
25 融着率は90%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

比較例 5

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表1に記載のNo.1の樹脂
100重量部を使用するとともに、前記ポリ四フッ化エチレン樹脂

マスターバッチを全く配合しなかったこと以外は実施例 15 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は 9.2% 、結晶化ピーク温度は 127.2°C 、
5 平均気泡径は 0.55 mm 、連続気泡率は 8.1% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.85 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認されたが、融着率は 30% と融着性が不十分であり、外観も悪いものであった。

10 以上の結果を表 12 ～ 表 14 にまとめた。

表 12

15

		芳香族ポリエステル系樹脂		PTFE (重量部)
		IPA 含有割合 (wt%)	CHDM 含有割合 (wt%)	
実 施 例	15	1.4	0	0.010
	16	0	0.9	0.077
	17	5.8	0	0.010
比較例 5		0	0	0

20

表 13

25

		予備発泡粒子				
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm^3)	結晶化 ピーク 温度 ($^\circ\text{C}$)	平均 気泡径 (mm)	連続 気泡率 (%)
実 施 例	15	5.0	0.14	135.0	0.20	6.7
	16	4.2	0.14	136.7	0.23	8.5
	17	3.1	0.14	153.9	0.28	8.3
比較例 5		9.2	0.14	127.2	0.55	8.1

表 14

		型内発泡成形体			
		融着率 (%)	見かけ 密度 (g/cm ³)	寸法 安定性	外観
実 施 例	15	69	0.14	○	◎
	16	65	0.14	○	◎
	17	90	0.14	○	◎
比較例 5		30	0.14	○	×

実施例 18

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 7 の樹脂と Na 2 の樹脂とを、重量比で 75 : 25 の割合で配合した後、溶融、混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合：2.5 重量％、CHDM ユニットの含有割合：0 重量％〕100 重量部と、前記実施例 15 で使用したのと同じポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチ 1 重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物 0.17 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量部とを押出機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕に投入し、スクリーの回転数 50 rpm、バレル温度 270～290℃の条件で溶融、混練しながら、バレルの途中から発泡剤としてブタン（n-ブタン/イソブタン＝7/3）を、混合物 100 重量部に対して 1.1 重量部の割合で圧入した。なお芳香族ポリエステル系樹脂 100 重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は 0.020 重量部であった。

またエステル交換のための溶融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

次に、押出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線

上に、直径 1.0 mm のノズルが 15 個、配置されたもの〕の、各ノズルを通して押し出して発泡させた後、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押出发泡体を十分に水切りした後、ペレタイザーを用いて略円柱状に切断して予備発泡粒子とした。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.5 ~ 2.4 mm、結晶化度は 4.0 %、結晶化ピーク温度は 138.9°C 、平均気泡径は 0.22 mm、連続気泡率は 7.4 %であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.8 gであった。

次に、上記予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧 0.49 MPa の圧力下で 4 時間、保持した。

そして密閉容器から取り出した予備発泡粒子を、雄型と雌型とを閉鎖して形成された、内法寸法 $300 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のキャビティ内に充てんした後、雌型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを 10 秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.06 MPa のスチームを 20 秒間導入して型内発泡成形を行った。そしてスチームの導入を止めた状態で 120 秒間保持した後、最後に水冷して型内発泡成形体を取り出した。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.2 %で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 86 %と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。寸法変化率は 0.53 %で耐熱性も良好であった。

25 実施例 19

発泡剤をイソブタン単独のものとしたこと以外は実施例 18 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.5 ~ 2.

4 mm、結晶化度は3.9%、結晶化ピーク温度は139.1℃、平均気泡径は0.20 mm、連続気泡率は7.0%であった。

- 型内発泡成形体の見かけ密度は0.14 g/cm³、該成形体の収縮率は0.2%で寸法安定性が良好であることが確認された。また
- 5 融着率は84%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。寸法変化率は0.56%で耐熱性も良好であった。

実施例 20

発泡剤をn-ブタン単独のものとしたこと以外は実施例18と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

- 10 予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm³、粒径は1.5~2.4 mm、結晶化度は4.0%、結晶化ピーク温度は138.8℃、平均気泡径は0.22 mm、連続気泡率は7.5%であった。

- 型内発泡成形体の見かけ密度は0.14 g/cm³、該成形体の収縮率は0.2%で寸法安定性が良好であることが確認された。また
- 15 融着率は87%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。寸法変化率は0.53%で耐熱性も良好であった。

実施例 21

- 発泡剤をプロパンとし、その圧入量を、樹脂の混合物に対して0.9重量%としたこと以外は実施例18と同様にして予備発泡粒子を
- 20 製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm³、粒径は1.5~2.4 mm、結晶化度は3.9%、結晶化ピーク温度は139.2℃、平均気泡径は0.19 mm、連続気泡率は6.2%であった。

- 型内発泡成形体の見かけ密度は0.14 g/cm³、該成形体の収縮率は0.1%で寸法安定性が良好であることが確認された。また
- 25 融着率は85%と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。寸法変化率は0.54%で耐熱性も良好であった。

実施例 22

発泡剤をシクロペンタンとし、その圧入量を、樹脂の混合物に対して 1.4 重量%としたこと以外は実施例 18 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.5 ~ 2.4 mm、結晶化度は 4.2 %、結晶化ピーク温度は 138.7°C 、平均気泡径は 0.25 mm、連続気泡率は 8.9 %であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.2 %で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 90 %と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

10 寸法変化率は 0.51 %で耐熱性も良好であった。

実施例 23

発泡剤をフロン 134a とし、その圧入量を、樹脂の混合物に対して 1.9 重量%としたこと以外は実施例 18 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

15 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は 1.5 ~ 2.4 mm、結晶化度は 4.0 %、結晶化ピーク温度は 138.5°C 、平均気泡径は 0.20 mm、連続気泡率は 7.7 %であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3 %で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 85 %と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

20 寸法変化率は 0.55 %で耐熱性も良好であった。

実施例 24

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 2 の樹脂、Na 3 の樹脂、および Na 1 の樹脂を、それぞれ重量比で 50 : 25 : 25 の割合で配合した後、熔融、混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合：2.9 重量%、CHDM ユニットの含有割合：4.3 重量%〕100 重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.33 重量部としたこ

25

と以外は実施例 18 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

なおエステル交換のための溶融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は 3.2% 、結晶化ピーク温度は 148.3°C 、平均気泡径は 0.27 mm 、連続気泡率は 15.3% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.20 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 95% と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

実施例 25

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 3 の樹脂と Na 1 の樹脂とを、重量比で $50:50$ の割合で配合した後、溶融、混練してエステル交換させたもの〔IPA ユニットの含有割合： 0 重量%、CHDM ユニットの含有割合： 8.6 重量%〕 100 重量部を使用し、かつ改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.32 重量部とするとともに、発泡剤としてノルマルブタンを単独で使用したこと以外は実施例 18 と同様にして予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

なおエステル交換のための溶融、混練は、前述した押出發泡用の押出機のパレル中で、発泡剤としてのブタンの圧入に先だって行った。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は 1.2% 、結晶化ピーク温度は 150.7°C 、平均気泡径は 0.25 mm 、連続気泡率は 15.9% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.44 g であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.14 g/cm^3 、該成形体の収縮率は 0.3% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 95% と良好な融着性を示し、外観は特に良好であった。

実施例 26

- 5 芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 7 の樹脂 100 重量部を使用したこと以外は実施例 18 と同様にして、一次予備発泡粒子を製造した。

- 一次予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は 4.8% 、結晶化ピーク温度は 135.4°C 、
10 平均気泡径は 0.20 mm 、連続気泡率は 6.7% であった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.88 g であった。

- 次にこの一次予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入し、ゲージ圧 0.78 MPa の圧力下で 2 時間保持した後、密閉容器から取り出し、かく拌羽根を備えた予備発泡機中にて、熱風（熱風吹
15 き出し温度 68°C ）で加熱して再発泡させて二次予備発泡粒子を得た。

二次予備発泡粒子の連続気泡率は 11.3% 、嵩密度は 0.045 g/cm^3 であり、結晶化度は 5.0% であった。

- 次に、上記の二次予備発泡粒子を再び密閉容器に入れ、炭酸ガスを圧入してゲージ圧 0.49 MPa の圧力下で 4 時間保持した後、
20 密閉容器から取り出した。次いで内法寸法 $300 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のキャビティ内に充てんした後、雌型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを 10 秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、ゲージ圧 0.06 MPa のスチーム
25 を 20 秒間導入して型内発泡成形した。

そしてスチームの導入を止めた状態で 120 秒間保持した後、最後に水冷して型内発泡成形体を取り出した。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.048 g/cm^3 、該成形体の

収縮率は 0.9% で寸法安定性が良好であることが確認された。型内発泡成形体の融着率は 71% と良好な融着性を示した。外観は特に良好であった。

実施例 27

- 5 実施例 18 で製造したのと同じ予備発泡粒子を一次予備発泡粒子として使用するとともに、二次発泡時の炭酸ガスの圧力をゲージ圧で 1.96 MPa としたこと以外は実施例 26 と同様にして二次予備発泡粒子を製造し、型内発泡成形体を得た。

10 二次予備発泡粒子の連続気泡率は 15.9%、嵩密度は 0.031 g/cm³ であり、結晶化度は 4.2% であった。

型内発泡成形体の見かけ密度は 0.034 g/cm³、該成形体の収縮率は 0.9% で寸法安定性が良好であることが確認された。また融着率は 84% と良好な融着性を示した。外観は特に良好であった。

- 15 以上の結果を表 15 ～ 表 18 にまとめた。

表 15

		芳香族ポリエステル系樹脂		
		IPA 含有割合 (wt%)	CHDM 含有割合 (wt%)	熔融張力 (g)
20	18	2.5	0	1.80
	19	2.5	0	1.80
	20	2.5	0	1.80
	21	2.5	0	1.80
	22	2.5	0	1.80
	23	2.5	0	1.80
	24	2.9	4.3	1.20
	25	0	8.6	1.44
	26	1.4	0	1.88
	27	2.5	0	1.80

表 16

		(一次) 予備発泡粒子				
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	結晶化 ピーク 温度 (°C)	平均 気泡径 (mm)	連続 気泡率 (%)
実施例	18	4.0	0.14	138.9	0.22	7.4
	19	3.9	0.14	139.1	0.20	7.0
	20	4.0	0.14	138.8	0.22	7.5
	21	3.9	0.14	139.2	0.19	6.2
	22	4.2	0.14	138.7	0.25	8.9
	23	4.0	0.14	138.5	0.20	7.7
	24	3.2	0.14	148.3	0.27	15.3
	25	1.2	0.14	150.7	0.25	15.9
	26	4.8	0.14	135.4	0.20	6.7
	27	4.0	0.14	138.9	0.22	7.4

表 17

		二次予備発泡粒子		
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	連続 気泡率 (%)
実施例	26	5.0	0.045	11.3
	27	4.2	0.031	15.9

表 18

5

10

		型内発泡成形体				
		融着率 (%)	見かけ 密度 (g/cm ³)	熱収縮 率 (%)	外観	耐熱性
実施例	18	86	0.14	0.2	◎	○
	19	84	0.14	0.2	◎	○
	20	87	0.14	0.2	◎	○
	21	85	0.14	0.1	◎	○
	22	90	0.14	0.2	◎	○
	23	85	0.14	0.3	◎	○
	24	95	0.14	0.3	◎	—
	25	95	0.14	0.3	◎	—
	26	71	0.048	0.9	◎	—
	27	84	0.034	0.9	◎	—

実施例 28

15 〈予備発泡粒子の製造〉

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 4 の樹脂 100 重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物 0.30 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量部とを押し出機〔口径：65mm、L/D 比：35〕に投入し、スクリュウの
20 回転数 50rpm、バレル温度 270～290℃の条件で熔融、混練し、バレルの途中から発泡剤としてブタン（n-ブタン/イソブタン = 7/3）を、混合物 100 重量部に対して 1 重量部の割合で圧入した。

次に押し出機のパレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径 0.8mm のノズルが 15 個、配置されたもの〕から押し出
25 して発泡させた後、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押し出発泡体を十分に水切りした後、ペレタイザーを用いて略円柱状に切断して予備発泡粒子を製

造した。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 4.8% 、結晶化ピーク温度は 136.9°C であった。

5 〈発泡積層体の製造〉

縦 300 mm 、横 400 mm 、厚み 20 mm の型内発泡成形体を製造するための発泡成形金型を使用した。型内発泡成形体の、縦 300 mm 、横 400 mm の面に対応する雌型の底面に、同寸法の非発泡の PET フィルム〔結晶化度： 4.1% 、厚み： $200 \mu\text{m}$ 〕
10 を装着した後、型を閉鎖し形成されたキャビティ内に、上記で製造した予備発泡粒子を充てんした。

次に雄型からキャビティ内に、 106°C 、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを 15 秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、 116°C 、ゲージ圧 0.07 MPa のスチームを 45 秒間導入
15 して型内発泡成形するとともに、PET フィルムと積層、一体化させた。

そしてスチームの導入を止めた状態で 120 秒間保持した後、最後に水冷して発泡積層体を取り出した。

発泡積層体は、型内発泡成形体の発泡層と PET フィルムとの
20 く離強度が 26.0 N/25 mm と高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が 70% であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が 43 cm と高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は 28.6% 、PET フィルムの結晶化度は 25.6%
25 といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

実施例 29

〈予備発泡粒子の製造〉

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 5 の樹脂 100 重量部を使用したこと以外は実施例 28 と同様にして、予備発泡粒子を製造した。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 2.5% 、結晶化ピーク温度は 136.7°C であった。

〈発泡積層体の製造〉

実施例 28 で使用したのと同じ PET フィルム〔結晶化度： 4.1% 、厚み： $200 \mu\text{m}$ 〕を同様に装着して一对の金型を閉鎖した後、形成されたキャビティ内に上記で製造した予備発泡粒子を充てんした。

次に雄型からキャビティ内に、 106°C 、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを 15 秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、 122°C 、ゲージ圧 0.09 MPa のスチームを 45 秒間導入して型内発泡成形するとともに、PET フィルムと積層、一体化させた。

そしてスチームの導入を止めた状態で 120 秒間保持した後、最後に水冷して発泡積層体を取り出した。

発泡積層体は、型内発泡成形体の発泡層と PET フィルムとの離強度が 25.0 N/25 mm と高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が 64% であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が 42 cm と高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は 28.2% 、PET フィルムの結晶化度は 28.3% といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

実施例 30

〈予備発泡粒子の製造〉

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の No. 2 の樹脂 100 重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を 0.25 重量部としたこと以外は実施例 28 と同様にして、予備発泡粒子を製造した。

- 5 予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒径は $1.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、結晶化度は 3.0% 、結晶化ピーク温度は 153.9°C であった。

〈発泡積層体の製造〉

- 10 実施例 28 で使用したのと同じ PET フィルム〔結晶化度： 4.1% 、厚み： $200 \mu\text{m}$ 〕を同様に装着して一对の金型を閉鎖した後、上記で製造した予備発泡粒子を同様に充てんした。

- 次に雄型からキャビティ内に、 106°C 、ゲージ圧 0.02 MPa のスチームを 15 秒間導入し、次いで雄雌両型からキャビティ内に、 112°C 、ゲージ圧 0.05 MPa のスチームを 45 秒間導入して型内発泡成形するとともに、PET フィルムと積層、一体化させた。

そしてスチームの導入を止めた状態で 120 秒間保持した後、最後に水冷して発泡積層体を取り出した。

- 20 発泡積層体は、型内発泡成形体の発泡層と PET フィルムとの離強度が 28.0 N/25 mm と高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が 93% であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が 51 cm と高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は 25.4% 、PET フィルムの結晶化度は 25.2% といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度
- 25 および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

実施例 31

積層するフィルムとして、結晶化度が 7.5% で、その厚みが 5

00 μm である非発泡のPETフィルムを使用したこと以外は実施例28と同様にして、発泡積層体を製造した。

発泡積層体は、型内発泡成形体の発泡層とPETフィルムとの離強度が22.0 N/25 mmと高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が70%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が75 cmと高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は28.6%、PETフィルムの結晶化度は29.6%といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

実施例32

積層するフィルムとして、非晶性（結晶化度：0%）で、その厚みが200 μm である非発泡のPETフィルムを使用したこと以外は実施例28と同様にして、発泡積層体を製造した。

発泡積層体は、型内発泡成形体と非晶性PETフィルムとの離強度が32.0 N/25 mmと高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が70%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が44 cmと高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。

実施例33

エチレングリコールとイソフタル酸とテレフタル酸とを重縮合反応させて合成した芳香族ポリエステル系樹脂の発泡シート〔IPAユニットの含有割合：0.8重量%、結晶化度：7.0%、厚み：1.0 mm、見かけ密度：0.2 g/cm³〕を装着したこと以外は実施例29と同様にして、発泡積層体を製造した。

発泡積層体は、型内発泡成形体と発泡シートとの離強度が22.0 N/25 mmと高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が64%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃

値が 41 cm と高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は 28.2%、発泡シートの結晶化度は 28.5% といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

実施例 34

発泡シートとして、エチレングリコールとテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された PET 樹脂の発泡シート〔結晶化度：12.3%、厚み：1.0 mm、密度：0.2 g/cm³〕を使用したこと以外は実施例 33 と同様にして発泡積層体を製造した。

発泡積層体は、型内発泡成形体と発泡シートとのはく離強度が 18.0 N/25 mm と高く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が 64% であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が 39 cm と高く高強度で耐衝撃性に優れる上、表面平滑性も良好で外観に優れたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は 28.2%、発泡シートの結晶化度は 30.6% といずれも高い結晶化度を有し、このことから発泡積層体は、強度および外観に優れるだけでなく耐熱性にも優れることがわかった。

比較例 6

芳香族ポリエステル系樹脂として、前記表 1 に記載の Na 1 の樹脂 100 重量部を使用したこと以外は実施例 28 と同様にして、予備発泡粒子を製造した。

予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm³、粒径は 1.4 ~ 2.5 mm、結晶化度は 9.4%、結晶化ピーク温度は 126.3℃ であった。

そして上記予備発泡粒子を使用したこと以外は実施例 28 と同様にして、発泡積層体を製造した。

発泡積層体は、型内発泡成形体と PET フィルムとのはく離強度

が 3.0 N / 25 mm と低く、また型内発泡成形体は粒子同士の融着率が 34 % であって融着性も不十分であった。また落球衝撃値が 24 cm と低く、強度が不十分で耐衝撃性に劣っていた。

比較例 7

5 積層するフィルムとして、結晶化度が 25.0 % で、その厚みが 200 μ m である非発泡の PET フィルムを使用したこと以外は実施例 28 と同様にして、発泡積層体を製造することを試みたが、型内発泡成形体と PET フィルムとが全く融着せず、発泡積層体を製造することはできなかった。

10 以上の結果を、実施例 1 で使用したのと同じ予備発泡粒子を用いて、実施例 1 と同条件で型内発泡成形して得た、単品の型内発泡成形体（従来例 1）の結果とあわせて表 19 ～ 表 22 にまとめた。

表 19

		芳香族ポリエステル系樹脂	
		IPA 含有割合 (wt%)	CHDM 含有割合 (wt%)
実施例	28	1.4	0
	29	0	0.9
	30	5.8	0
	31	1.4	0
	32	1.4	0
	33	0	0.9
	34	0	0.9
比較例	10	0	0
	11	1.4	0
従来例 1		1.4	0

表 20

		予備発泡粒子			フィルム or シート	
		結晶化度 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	結晶化 ピーク 温度 (°C)	種別	結晶化度 (%)
実施例	28	4.8	0.14	136.9	フィルム	4.1
	29	2.5	0.14	136.7	フィルム	4.1
	30	3.0	0.14	153.9	フィルム	4.1
	31	4.8	0.14	136.9	フィルム	7.5
	32	4.8	0.14	136.9	フィルム	0
	33	2.5	0.14	136.7	発泡シート	7.0
	34	2.5	0.14	136.7	発泡シート	12.3
比較例	10	9.4	0.14	126.3	フィルム	4.1
	11	4.8	0.14	136.9	フィルム	25.0
従来例 1		4.8	0.14	136.9	なし	—

表 21

		発泡積層体		
		はく離 強度 (N/25mm)	落球 衝撃値 (cm)	表面 平滑性
実施例	28	26.0	43	○
	29	25.0	42	○
	30	28.0	51	○
	31	22.0	75	○
	32	32.0	44	○
	33	22.0	41	○
	34	18.0	39	○
比較例	6	3.0	24	○
	7	—	—	—
従来例 1		—	20	—

表 22

		発泡積層体		
		型内発泡成形体		フィルム or シートの 結晶化度 (%)
		融着率 (%)	結晶化度 (%)	
実施 例	28	70	28.6	25.6
	29	64	28.2	28.3
	30	93	25.4	25.2
	31	70	28.6	29.6
	32	70	28.6	0
	33	64	28.2	28.5
	34	64	28.2	30.6
比較 例	6	34	28.6	—
	7	70	28.6	—
従来例 1		70	28.6	—

請 求 の 範 囲

1. 型内発泡成形体に使用できる、嵩密度が $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ で、かつその結晶化ピーク温度が $130 \sim 180^\circ\text{C}$ であることを特徴とする結晶性芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
- 5
2. 芳香族ポリエステル系樹脂が、イソフタル酸から誘導されるユニット、および1,4-シクロヘキサジメタノールから誘導されるユニットのうちの少なくとも一方のユニットを、総量で $0.5 \sim 10$ 重量%の範囲で含有するものであることを特徴とするクレーム1記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
- 10
3. 芳香族ポリエステル系樹脂が、当該樹脂100重量部に対して $0.005 \sim 0.1$ 重量部の範囲で、ポリ四フッ化エチレン樹脂を混合したものであることを特徴とするクレーム1または2記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
- 15
4. 押出发泡体を切断して製造されたことを特徴とするクレーム1～3のいずれかに記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
5. スtrand形状を有する押出发泡体を所定の長さに切断して、略円柱状に形成されたことを特徴とするクレーム4記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
- 20
6. 押出发泡体が、溶融張力改質剤を添加して、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を $0.7 \sim 3.0 \text{ g}$ に調整した状態で、押し出して発泡させたものであることを特徴とするクレーム5記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
7. 連続気泡率が $5 \sim 35\%$ であることを特徴とするクレーム6記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。
- 25
8. クレーム4～7のいずれかに記載の予備発泡粒子にさらに、加圧状態で気体を含浸させた後、再度発泡させる工程を少なくとも1回行って嵩密度を調整したことを特徴とする芳香族ポリエステル

系樹脂予備発泡粒子。

9. 結晶化度が1～8%であることを特徴とするクレーム1～8のいずれかに記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

10 5 10. 型内発泡成形用の雄型と雌型とを閉鎖して形成されたキャビティ内に、クレーム1～9のいずれかに記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を充てんした後、加熱して型内発泡成形したことを特徴とする型内発泡成形体。

11. 見かけ密度が $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ で、かつ予備発泡粒子の融着率が40%以上であることを特徴とするクレーム10記載の型内発泡成形体。

12. クレーム10または11記載の型内発泡成形体と、芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとが積層、一体化されたことを特徴とする発泡積層体。

13. フィルムまたはシートの、型内発泡成形体からのはく離強度が 5 N/25 mm 以上であることを特徴とするクレーム12記載の発泡積層体。

14. 下記(1)～(4)の各工程を経て製造されたことを特徴とするクレーム12または13記載の発泡積層体。

20 工程(1): 型内発泡成形用の雄型と雌型とを閉鎖して形成されるキャビティ内に、あらかじめ芳香族ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着する工程

工程(2): 上記雄型と雌型とを閉鎖し、次いでキャビティ内に、クレーム1～9のいずれかに記載の芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を充てんする工程

25 工程(3): 加熱して型内発泡成形すると同時に、当該型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとを一体化して積層する工程